

00579

3
20



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACION DE CICLOHE-
XENO POR COMPLEJOS DE RUTENIO
CONTENIENDO BASES DE SCHIFF.**

T E S I S

Que para optar por el Grado de
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

p r e s e n t a

RUFINO NAVA MENDOZA

México, D. F.

1994

**TESIS CON
BALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado:

Presidente	Dr. Martín G. Hernández Luna
Vocal	Dr. Tomás Viveros García
Secretario	Dr. Mario G. Vizcarra Mendoza
Primer Suplente	Dr. Rafael Herrera Nájera
Segundo Suplente	M. en C. Luis Cedeño Caero

Lugar donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Catálisis.
Departamento de Ingeniería Química
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México**

Asesores del Tema :


Dr. Jorge F. Ramírez Solís


Dra. Lena Ruiz Azuara

Sustentante:


I.Q. Rufino Nava Mendoza

Quero agradecer al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios así como a la DGAPA por la ayuda económica para la realización de este trabajo a través del proyecto IN100893.

Especialmente a:

Mis padres: Paulina Mendoza Grijalva y Raymundo Nava Arango, por su amor, su grandeza de dar y la humildad de recibir.

Mis hermanos, por su amistad y sencillez.

Zoraida Martínez Melo: porque " es el Pincel y el Lienzo y el Motivo con que Pinto el Cuadro de mi Vida".

Mis Tios: Dolores Ramos y Antonio Jimenez, por haber permitido alcanzar, una vez más, otra de las metas que me he propuesto.

Este trabajo está dedicado a:

Mis asesores: Lena Ruíz y Jorge Ramírez, por sus valiosos comentarios y ayuda.

Armando Marín Becerra, por su valiosa colaboración y amistad.

Mis familiares y Amigos.

Resumen

Se evaluó la actividad catalítica de una serie de complejos de rutenio conteniendo como ligante Salzen (base de Schiff), de fórmula general $(\text{Ru(III)}(5\text{R-Salzen})\text{ClL})$, donde $\text{R} = \text{NO}_2^-$, Br^- , H^- , MeO^- y $\text{L} =$ trifenilfosfina (PPh_3) y trifenilarsina (AsPh_3), con el objeto de estudiar el efecto, en la hidrogenación de ciclohexeno, de los substituyentes remotos, R, y de los ligantes en la posición axial, L, de los complejos.

También se investigó la hidrogenación de ciclohexeno con $\text{Ru(II)Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (catalizador patrón), $(\text{Ru(III)}(5\text{MeO-Salzen})\text{ClPPh}_3)$ y $\text{Ru(III)Cl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}$ como catalizadores para comparación.

Los ocho complejos de Ru(III) y el patrón de Ru(II) mostraron diferentes actividades catalíticas hacia la hidrogenación de ciclohexeno en el intervalo de temperaturas de $60-105^\circ\text{C}$ y presión parcial de hidrógeno de 30 psig.

Los resultados obtenidos fueron representados por una cinética de pseudo primer orden en ciclohexeno. La constante de rapidez de reacción varió dependiendo del substituyente en la posición "para" del anillo fenólico (5,5'R), en el siguiente orden: $\text{k}_{\text{MeO}^-} \gg \text{k}_{\text{H}^-} > \text{k}_{\text{Br}^-} > \text{k}_{\text{NO}_2^-}$.

Los resultados de actividad muestran claramente que la presencia de substituyentes remotos de diferente carácter electrodonador o electroatrayente, conduce a una marcada variación en la actividad de hidrogenación.

El cambio de AsPh_3 por PPh_3 en la posición axial de los complejos provoca una reducción en la actividad hidrogenadora de los mismos.

Se obtuvieron evidencias de la interacción de H_2 con $(\text{Ru(III)}(5\text{MeO-Salzen})\text{ClPPh}_3)$ y la formación del compuesto organometálico con ciclohexeno, entre el hidruro-complejo y el ciclohexeno. Basado en éstos resultados, se propone un mecanismo para la hidrogenación catalítica homogénea de ciclohexeno.

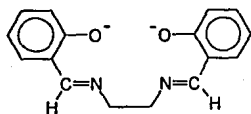
Indice General

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes	8
	Objetivos	17
III.	Sección Experimental	18
III. 1.	Equipo	18
III. 2.	Materiales	18
III. 3.	Procedimiento Experimental	20
III. 4.	Instrumental	21
IV.	Resultados	23
IV. 1.	Actividad Catalítica	23
IV. 1.1.	Determinación de la Actividad Catalítica (Constante de Rapidez de Reacción).	31
IV. 1.1.1.	Determinación de la Energía de Activación	36
IV. 1.2.	Estudio del Efecto de los Substituyentes en la Posición "para" del anillo Fenólico sobre el Rutenio	38
IV. 2.	Descomposición de los Catalizadores	45
IV. 3.	Caracterización en la Formación de Intermediarios	47

IV. 3.1	Formación del Hidruro-Complejo	48
IV. 3.2	Coordinación del Ciclohexeno al Hidruro-Complejo	52
IV. 3.3	No-Coordinación del Ciclohexeno al Rutenio en Ausencia de Hidrógeno	54
IV. 3.4.	Análisis del Posible Cambio en el Estado de Oxidación del Metal	55
IV. 3.5.	Demostración de que los Complejos Utilizados son Catalizadores	56
V.	Discusión de Resultados	60
V. 1.	Actividad Catalítica	60
V. 2.	Mecanismo Propuesto para la Hidrogenación de Ciclohexeno	62
VI.	Conclusiones	67
	Bibliografía	69
	APENDICES	74

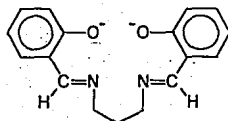
ESTRUCTURAS DE LOS LIGANTES Y COMPLEJOS MENCIONADOS EN EL TEXTO

Ligantes



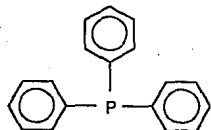
Sal₂en²⁻

N,N'- etilen-bis-(salicilidenimina)

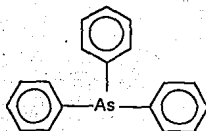


Sal₂tm²⁻

N,N' propilen-bis(salicilidenimina)



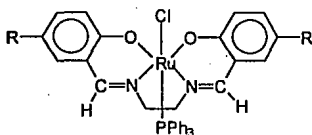
Trifenilfosfina (PPh₃)



Trifenilarsina (AsPh₃)

Complejos

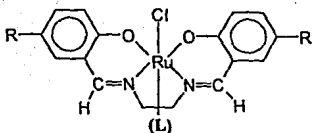
Estructuras de los complejos modificados en la posición "para" del anillo fenólico del Sal₂en.



donde R = H, Br, MeO⁻ y NO₂⁻

Sustituyente (R)	Fórmula del Complejo	Nombre
H	(Ru(III)(Sal ₂ en)ClPPh ₃) [salen]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(salicilideniminato)) Trifenilfosfina rutenio(III).
Br	(Ru(III)(5Br-Sal ₂ en)ClPPh ₃) [bromo-salen]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(5Bromo-salicilideniminato))Trifenilfosfina rutenio(III).
MeO	(Ru(III)(5MeO-Sal ₂ en)ClPPh ₃) [metoxi-salen]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(5Metoxi-salicilideniminato))Trifenilfosfina rutenio(III).
NO ₂	(Ru(III)(5NO ₂ -Sal ₂ en)ClPPh ₃) [nitro-salen]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(5Nitro-salicilideniminato))Trifenilfosfina rutenio(III).

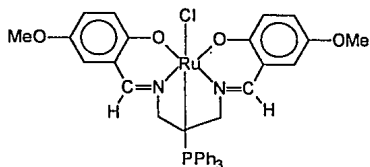
Estructuras de los complejos modificados en la posición "axial"



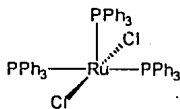
Sustituyente (R)	Ligante Axial (L)	Formula del Complejo	Nombre
Br	AsPh ₃	(Ru(III)(5Br-Sal ₂ en)ClAsPh ₃) [bromo-salen-arsina]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(5Bromo-salicilideniminato)) Trifenilarsina rutenio(III).
MeO	AsPh ₃	(Ru(III)(5MeO-Sal ₂ en)ClAsPh ₃) [metoxi-salen-arsina]	Cloro(N,N'-etilen-bis-(5Metoxi-salicilideniminato)) Trifenilarsina rutenio(III).

Con(L)= PPh₃ se obtienen los complejos modificados en la posición "para" del anillo fenólico del Sal₂en.

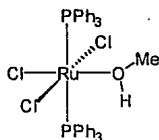
Estructuras de los complejos estudiados para comparación.



(Ru(III)(5MeO-Sal₂tm)ClPPh₃) Cloro(N,N'-propilen-bis-(5Metoxi-salicilideni-
[metoxi-saltm])minato)Trifenilfosfina rutenio(III).



(Ru(II)Cl₂(PPh₃)₃) dicloro-tris-trifenilfosfina-rutenio(II) "catalizador patrón"



(Ru(III)Cl₃(PPh₃)₂.MeOH), tricloro-bis-trifenilfosfina-rutenio(III), "patron de (III).

Introducción

Las reacciones homogéneas catalíticas que involucran compuestos organometálicos de metales de transición han atraído recientemente mucha atención debido, al gran desarrollo en la química organometálica y una activa investigación en este campo se está expandiendo rápidamente ¹⁻⁵.

Ciertos procesos industriales a gran escala, tales como la oxidación de etileno a acetaldehído, la hidroformilación de olefinas a aldehídos y cetonas, y la reacción de metanol con monóxido de carbono para producir ácido acético, utilizan complejos solubles de metales de transición como catalizadores ^{2,4}.

En general la palabra catalizador en relación a la catálisis homogénea se aplica a aquel complejo el cual se adiciona a la mezcla de reacción. El conocimiento de los mecanismos de tales reacciones indica que este complejo raramente toma parte en la operación del ciclo catalítico donde el sustrato se convierte a producto. Por lo tanto, este complejo es mejor denominado el "catalizador precursor".

El mecanismo de una reacción homogénea catalítica, involucra una serie de complejos metálicos (intermediarios) altamente reactivos, por lo que es más correcto hablar de un "ciclo catalítico" o "sistema catalítico" que de un catalizador.

La química organometálica es la química de los metales de transición y los compuestos formados se conocen como organometálicos cuando el átomo donador del ligante es carbono.

Muchas reacciones catalíticas homogéneas están relacionados con reacciones de ligantes coordinados. El área organometálica, involucra coordinación de moléculas tales como alquenos, alquinos y aromáticos e hidrocarburos saturados ¹.

La virtud más distintiva de la catálisis homogénea por compuestos organometálicos de metales de transición es la concomitante activación en el centro metálico de pequeñas moléculas inorgánicas; por ejemplo, hidrógeno, monóxido de carbono y oxígeno junto con el sustrato orgánico, lo que conduce, en estos casos, a hidrogenación, carbonilación/hidroformilación y oxigenación/oxidación catalítica del sustrato respectivamente, bajo condiciones suaves de temperatura y presión, lo que conduce a una gran selectividad en la formación del producto ^{1,4}.

Acontecimientos importantes en la historia de la química organometálica incluyen los descubrimientos ^{1,2} del catalizador de Ziegler para la polimerización de olefinas en 1955, el catalizador de Wilkinson para la hidrogenación de olefinas en 1965 y los catalizadores para hidroformilación de olefinas y carbonilación de metanol por Collman y Hegedus en 1980.

Hay algunos ciclos catalíticos bien definidos, tales como aquellos de la hidrogenación por el catalizador de Wilkinson (figura 1) ^{1-3,6-9}, la carbonilación de metanol (figura 2) ^{2,3,10} y la hidroformilación de olefinas (figura 3) ^{2,11,12}. En estos y otros ejemplos de catálisis organometálica, el ion o átomo metálico proporciona un lugar donde los ligantes orgánicos reaccionan para ser convertidos en productos ².

La activa investigación en el área ha logrado el conocimiento de algunas hidrogenaciones catalíticas a un nivel muy sofisticado: el sistema homogéneo involucra una molécula de catalizador discreta, usualmente un monómero, que puede ser estudiado en detalle por las técnicas espectroscópicas más comunes bajo condiciones catalíticas, puesto que el catalizador generalmente opera a condiciones suaves de temperatura y presión, lo que también conduce a una mayor selectividad en la formación del producto. En ciertos casos se han determinado completamente las características geométricas y estereoquímicas de intermediarios organometálicos.

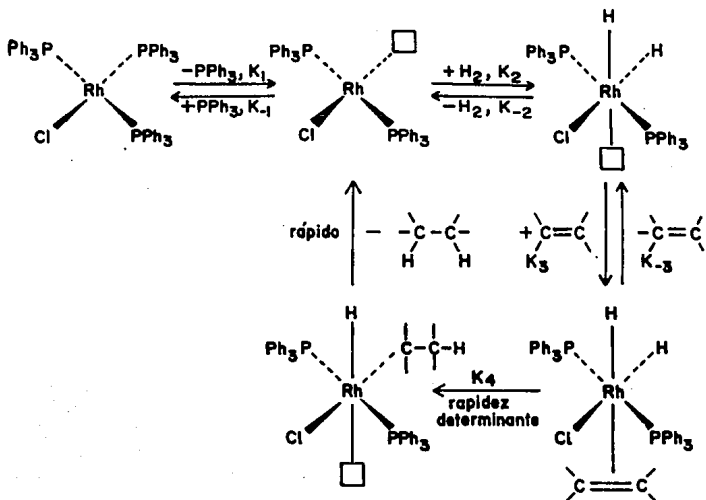


FIGURA 1. Ciclo catalítico para la hidrogenación de olefinas por el catalizador de Wilkinson en solución.

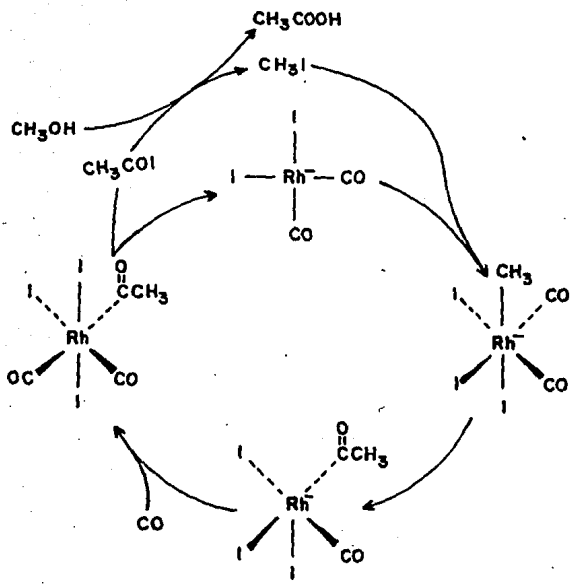


FIGURA 2. Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol en solución.

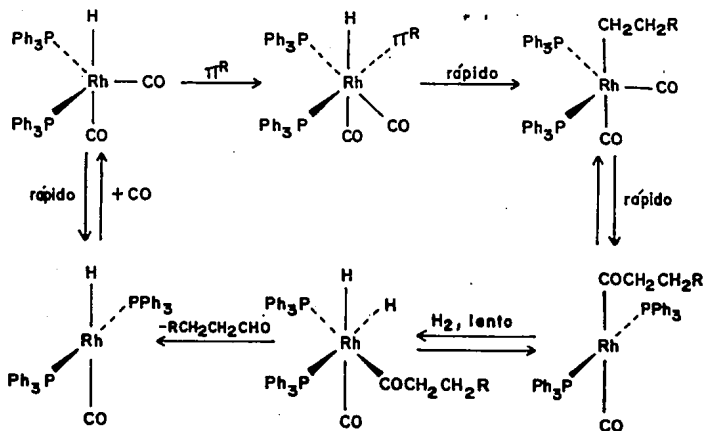


FIGURA 3. Ciclo catalítico para la hidroformilación de olefinas en solución.

Se han determinado la cinética y termodinámica de muchas etapas individuales dentro de un sistema complejo global. Tales conocimientos detallados ayudan al diseño del catalizador en el cual los ligantes asociados, solvente, condiciones, etc., pueden ser variados de manera controlada, usualmente atendiendo al control de la selectividad³.

En el estudio de los compuestos de coordinación, el empleo de ligantes que presentan "substituyentes remotos", con la finalidad de modificar diversas propiedades del centro metálico, está ampliamente documentado¹³. A partir de las variaciones de las propiedades del centro metálico como función de los substituyentes ha sido posible, en algunos casos, establecer una correlación entre la estructura y la reactividad de los compuestos de coordinación.

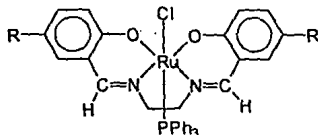
El empleo de la base de Schiff^{*} N,N'-etilen-bis-(salicilidenimina), (Salzen), es particularmente adecuado para el estudio del efecto de las propiedades de los substituyentes en las propiedades del complejo, debido a que es posible tener substituyentes en el anillo aromático asociado al aldehído y/o a la amina.

Recientemente se ha observado¹⁴⁻¹⁶ que los complejos de Ru(III) con bases de Schiff presentan actividad catalítica, tanto en reacciones de epoxidación como de reducción de olefinas, y que esta actividad catalítica se puede relacionar con el potencial redox de los complejos, por lo que resulta de interés estudiar esta relación estructura-actividad en la hidrogenación de ciclohexeno, como reacción modelo.

* compuesto formado por la condensación entre una amina primaria y una cetona o un aldehído.

En el presente estudio, se reporta la actividad catalítica de los complejos $(\text{Ru}(\text{Salzen})\text{ClPPh}_3)$, 1, y los modificados de Salzen en cuanto a la posición "para" del anillo fenólico: $(\text{Ru}(5\text{NO}_2\text{-Salzen})\text{ClPPh}_3)$, 2, $(\text{Ru}(5\text{Br-Salzen})\text{ClPPh}_3)$, 3, y $(\text{Ru}(5\text{MeO-Salzen})\text{ClPPh}_3)$, 4, y de los modificados con arsina en cuanto a la posición "axial" del complejo: $(\text{Ru}(5\text{MeO-salzen})\text{ClPPh}_3)$, 5, y $(\text{Ru}(5\text{Br-salzen})\text{ClAsPh}_3)$, 6, así como de los complejos investigados para comparación $(\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3)$, 7, $(\text{Ru}(5\text{MeO-salztm})\text{ClPPh}_3)$, 8, y $(\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\cdot\text{MeOH})$, 9, en la hidrogenación de ciclohexeno a 60-105°C y 30 psig de H_2 en etanol.

El complejo 1, mostrado en la figura, no tiene incorporado ningún sustituyente en la posición "para" del anillo fenólico, los complejos 2 y 3 tienen sustituyentes electroatrayentes (NO_2^- y Br^-), y el complejo 4 tiene un sustituyente electrodonador, (MeO^-). Los complejos 5 y 6 representan un cambio en el ligante en la posición axial, trifenilarsina por trifenilfosfina. El complejo 8 se utilizó para observar el efecto de un cambio en la longitud de cadena de la diamina. Finalmente, el complejo 9 se probó para evaluar el efecto de eliminar la base de Schiff.



donde $\text{R} = \text{H}, \text{Br}^-, \text{MeO}^- \text{ y } \text{NO}_2^-$

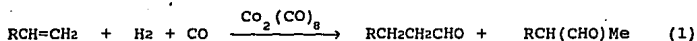
Como catalizador de referencia para las evaluaciones de actividad catalítica se utilizó el complejo 7, el cuál ha sido ampliamente estudiado como catalizador de hidrogenación, como atestiguado por los trabajos de Hallman y col. (1967)¹⁷, Jardine-McQuillin (1968)¹⁸ y Wilkinson y col. (1968, 1969)^{19, 20}.

A 30 psig de H_2 y a temperaturas entre 60 y 105°C, la hidrogenación de ciclohexeno en presencia de éstos complejos da exclusivamente ciclohexano.

II. Antecedentes

En este capítulo se presenta un análisis bibliográfico de los trabajos relacionados con la hidrogenación de ciclohexeno utilizando como catalizadores complejos de rutenio conteniendo diferentes tipos de ligantes.

Hasta 1954 solamente dos sistemas habían sido presentados, donde se involucra activación homogénea de hidrógeno molecular por complejos metálicos. El primero en 1938 cuando Calvin ^{1,21,22} reportó que el acetato de cobre (I), catalizó la reducción por hidrógeno bajo condiciones homogéneas y relativamente suaves, de sustratos tales como cobre (II) a cobre (I) y quinona a quinhidrona, en solución de quinolina. El segundo perteneció a la reacción de hidroformilación (oxo) descubierta por Roelen (ecuación 1) ^{1,23} y reacciones relacionadas de hidrogenación catalizadas por complejos de cobalto-carbonilo, posteriormente considerable trabajo fué hecho para establecer completamente que $(\text{CoH}(\text{CO})_4)$ en solución fué la fase catalítica ^{1,24}.

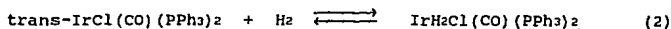


Algunos fundamentos principales en el campo de la hidrogenación fueron asentados por el grupo de Halpern durante 1953-61 ^{1,25}. El trabajo, nacido de estudios hidrometalúrgicos involucrando precipitación de metales en solución usando hidrógeno, condujo inicialmente a estudios cinéticos detallados que mostraron activación de hidrógeno a un centro simple de cobre (II) en solución; para otros iones metálicos y complejos incluyendo, en orden cronológico, aquellos de plata (I), mercurio (I), mercurio (II), permanganato, paladio (II), rodio (II), rutenio (III) y rutenio (II) observaron que reaccionan homogéneamente con hidrógeno ^{1,25}.

El primer sistema de rutenio (II) reportado en 1961 ^{1,26}, catalizó la hidrogenación bajo condiciones homogéneas, de algunos compuestos olefinicos, tales como etileno y propileno e incluyendo ácidos acrílico y fumárico, usando como catalizadores complejos de clororutenato (II), a 80°C y una atmósfera de presión de hidrógeno, y parece ser el primer sistema de rutenio (II) bien caracterizado de hidrogenación homogénea; aunque el dímero de Ziege (PtCl₂(C₂H₄))₂ ya había sido reportado para convertir mezclas de hidrógeno-etileno a etano a bajas temperaturas (<-15°C) ^{1,27}. La adición de cloruro de estaño (II) a los sistemas de platino (II) condujo en los 60's al primer catalizador efectivo para la reducción de etileno a condiciones ambiente; mientras que durante el mismo periodo fueron empleados boranos para catalizar bajo condiciones más severas la hidrogenación de otros alquenos terminales ^{1,28}.

Fué a finales de 1950 cuando se descubrieron y caracterizaron hidruros de metales de transición ^{1,29}, por ejemplo, (ReHCp₂) y trans-(PtHCl(PEt₃)₂), lo que vino a comprobar los postulados de reactivos intermediarios de aquella época.

El descubrimiento en 1962 por Vaska y Diluzio ^{1,30} de la unión reversible de hidrógeno (y otras moléculas de gas) por un complejo de iridio (I) para dar el dihidruro de iridio (III) (ecuación 2) fué importante en tanto que esto condujo a la clasificación de reacción de adición oxidativa a complejos planares cuadrados, y la inversa, eliminación reductiva desde complejos octahédricos, procesos que son ahora claramente reconocidos en hidrogenación y reacciones catalíticas homogéneas en general.



El descubrimiento del compuesto de Vaska, junto con aquella de la muy eficiente habilidad de hidrogenación de $(\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3)$ en 1965 por Coffey ^{1,31} y el grupo de Wilkinson ^{1,32}, y aquella de $(\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3)$ en el mismo año nuevamente por el grupo de Wilkinson ^{1,33}, han conducido a una expansión fenomenal en el campo de la catálisis homogénea sobre complejos de rodio, iridio y rutenio con ligantes del tipo organofosfina terciaria, algunas veces junto con uno o más ligantes carbonilo. Complejos de rodio-carbonilo conteniendo fosfinas y fosfitos fueron encontrados a ser muy activos bajo condiciones suaves para la formación selectiva de los aldehídos lineales deseados en hidroformilación de alquenos (ecuación 1), y un proceso comercial basado sobre tal descubrimiento fué desarrollado por Union Carbide y llegó a ser operacional en 1976 ^{1,11,30}.

El primer catalizador práctico utilizado en la hidrogenación homogénea de hidrocarburos insaturados fué reportado por Wilkinson en 1965 ^{5,32,33} quien usó un complejo de rodio (I), $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. La hidrogenación de alquenos, alquinos y otros compuestos insaturados toma lugar en benceno en la presencia de este catalizador a 25°C y a una atmósfera de presión de hidrógeno. La hidrogenación de olefinas cíclicas es más efectiva en la mezcla benceno-etanol que en benceno a 25°C y una atmósfera de presión de hidrógeno. En este estudio, Wilkinson y colaboradores postularon un mecanismo involucrando adición oxidativa de hidrógeno a Rh(I) para dar un dihidruro de Rh(III), seguido por coordinación del alqueno. El mecanismo detallado ha sido determinado por Halpern y colaboradores ⁷⁻⁹ (figura 1-introducción-).

La hidrogenación de ciclohexeno por complejos de rutenio solubles ha sido estudiada. Por Hallman y colaboradores en 1967¹⁷ y Jardine-McQuillin en 1968 ¹⁸, ambos quienes reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 25°C y 50 cmHg de presión de hidrógeno en la presencia del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en benceno.

El mecanismo propuesto por éstos investigadores involucra la formación del complejo-hidruro $\text{RuCl(H)(PPh}_3)_3$ como la fase activa del catalizador, el cuál entonces coordina a la olefina $\text{RuCl(H)(PPh}_3)_3(\text{olefina})$ que en presencia de hidrógeno molecular libera al producto saturado y se recupera el hidruro.

Wilkinson y colaboradores en 1968 ¹⁹ y en 1969 ²⁰, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 25°C y 50 cmHg de presión de hidrógeno en la presencia de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuCl}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$ en benceno.

Estos complejos resultaron ser efectivos catalizadores hacia la hidrogenación de ciclohexeno. Propusieron un mecanismo que involucra la formación de los hidruros intermedios $\text{RuCl(H)(PPh}_3)_3$ y $\text{Ru(H)(CF}_3\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_3$ como la fase activa de los catalizadores.

Cabe mencionar que durante el período 1970-1980 no se reporta la hidrogenación de ciclohexeno pero si la hidrogenación de otras olefinas. Unos ejemplos tentativos se mencionan a continuación: a alta temperatura y presión, 1,5,9-ciclododecatrieno fue hidrogenado con muy buena selectividad a ciclododeceno con el complejo $(\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2)$ en dimetilacetamida ³⁵. La rapidez de hidrogenación de una serie de alquenos con ese complejo varió en el orden dienos conjugados > dienos no-conjugados > alquenos terminales > alquenos internos ³⁶; el compuesto $(\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3)$ en presencia de NET_3 ha sido usado para la hidrogenación selectiva de 1,5,9-ciclododecatrieno y 1,5-ciclooctadieno a los moenos ³⁷; el complejo $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3)$, hidrogena alquenos en solución de DMF a presiones de hidrógeno normal y 80°C. Los alquenos internos son hidrogenados más rápidamente que los terminales. El orden de rapidez es alqueno cíclico > alqueno interno > alqueno terminal ³⁸; usando la fosfina sulfonatada $\text{PPh}_2(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ (mSPPh_2) los complejos $(\text{RuCl}_2(\text{mSPPh}_2)_3)$, $(\text{RuHCl}(\text{mSPPh}_2)_3)$ y $(\text{RuH}(\text{OAc})(\text{mSPPh}_2)_3)$ han sido preparados. En solución acuosa a presión normal ellos hidrogenan tanto las ligaduras C=C como las C=O ³⁹.

Recientemente, la hidrogenación homogénea de ciclohexeno catalizada por nuevos complejos de rutenio, ha recibido mucha atención.

Suárez y colaboradores en 1986 ⁴⁰, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 65°C y una presión de hidrógeno de 17 atmósferas en la presencia de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2$ ($n = 1, 2, 3$). La hidrogenación toma lugar en etanol y el ciclohexeno únicamente fué hidrogenado por el catalizador ($n=3$) con una conversión del 18.3 % a ciclohexano en un tiempo de reacción de 30 minutos. El incremento de la actividad con el incremento del tamaño del anillo ha sido asociado con el incremento de la flexibilidad del anillo ligado, favoreciendo geometrías de estados de transición de las varias etapas de reacción. La formación de un período de inducción indica que el complejo es precursor de la especie activa.

Taqi Khan y Siddiqui en 1987 ⁴¹, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 30°C y una atmósfera de presión de hidrógeno en benceno-etanol catalizada por varios complejos de rutenio (II) y rutenio (III), (1) $\{\text{RuCl}_3(\text{DPA})\}$, (2) $\{\text{Ru}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}_2(\text{DPA})\}$, (3) $\{\text{RuCl}_2(\text{DPA})_2\}$, (4) $\{\text{Ru}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{DPA})_2\}$, (5) $\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{DPA})\}$, (6) $\{\text{Ru}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{DPA})\}$, (7) $\{\text{RuCl}(\text{DMSO})_2(\text{DPA})\text{Cl}\}$ y (8) $\{\text{Ru}(\text{SnCl}_3)(\text{DMSO})_2(\text{DPA})\text{Cl}\}$, donde $\text{DPA} = \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ y $\text{DMSO} = \text{SO}(\text{CH}_3)_2$. El estudio trata del efecto quelatante del ligante DPA y un efecto combinado cis y trans de los grupos (N, P, SnCl_3 o S del grupo DMSO) presente en las posiciones cis y trans en el ion metálico con respecto al hidrógeno.

Las constantes de rapidez de reacción de hidrogenación de ciclohexeno catalizada por estos complejos disminuye en el orden: $8 > 6 \approx 2 > 4 > 7 > 5 \approx 1 > 3$.

La actividad catalítica de los complejos con SnCl_3^- es considerablemente más alta que los complejos que contienen Cl^- . Como el grupo SnCl_3^- tiene capacidad π -aceptora, esto estabiliza el estado de oxidación Ru(II) del ion metálico y también ejerce un efecto trans mucho más grande que el cloruro, lo cuál labiza el hidruro en la etapa de transferencia de hidrógeno a la olefina.

La alta actividad catalítica del complejo 8 puede ser atribuido a la mutua labilización de los grupos DMSO presentes en posición cis. Esto facilita la formación del hidruro, el cuál es labilizado por la presencia del grupo SnCl_3^- .

Un mecanismo para la hidrogenación de ciclohexeno por los complejos 1 a 8 es postulado involucrando la formación de hidruros intermediarios, $(\text{RuX}_{y-1}(\text{H})\text{LL}')$, donde $\text{L} = \text{DPA}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{SnCl}_3 / \text{Cl}$ y $y = 2$ para complejos 1 a 6 ; $\text{L} = \text{DPA}$, $\text{L}' = \text{DMSO}$, $\text{X} = \text{SnCl}_3 / \text{Cl}$ y $y = 2$ para complejos 7 y 8 .

Suárez y Fontal en 1988 ⁴², reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 100°C y una presión de hidrógeno de 14 atmósferas en la presencia del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{triphos})$, donde $\text{triphos} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$. Bajo estas condiciones se obtiene el 42% de conversión a ciclohexano durante 8 horas de reacción. Suárez y Fontal observaron que el complejo $\text{RuCl}_2(\text{triphos})$ muestra menor actividad que el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, debido a que los ligantes trifenilfosfina muestran mayor labilidad que los ligantes polifosfina. Mostraron la formación del hidruro intermediario $\text{RuCl}(\text{H})(\text{triphos})$ como la fase activa del catalizador.

Lindsay y colaboradores en 1988 ⁴³, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 25°C y una atmósfera de presión de hidrógeno en la presencia del catalizador $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ en metanol.

El complejo es efectivo en metanol bajo condiciones ambiente y análisis de la solución final por cromatografía de gases confirmó la completa conversión de ciclohexeno a ciclohexano y la ausencia de productos de isomerización. Este complejo $Ru_2(O_2CCH_3)_4$, no requiere de elevadas temperaturas o ácido adicional o ligantes fosfinas para inducir actividad catalítica. En el ciclo catalítico de hidrogenación de ciclohexeno propuesto, el hidruro intermediario $HRu_2(O_2CCH_3)_3$ es formado por el rompimiento heterolítico del hidrógeno.

Taqui Khan y colaboradores en 1989 ⁴⁴, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno en un intervalo de temperaturas de 10-40°C y presiones de 0.4-1 atmósferas de presión parcial de hidrógeno, en la presencia de los catalizadores (1) $K(Ru(EDTA-H)2H_2O)$, (2) $(Ru(EDTA-H)(PPh_3))$, (3) $K(Ru(EDTA-H)(CO))$ y (4) $K(Ru(EDTA-H)(SnCl_3^-))$ en mezcla de alcohol-agua de 7:3. En el mecanismo propuesto para la hidrogenación homogénea de ciclohexeno catalizada por complejos 1 a 4, los hidruros intermediarios son formados por el rompimiento heterolítico de la unión H-H, (1) $(Ru(EDTA-H)(H))^{2-}$, (2) $(Ru(EDTA-H)(PPh_3)(H))^{2-}$, (3) $(Ru(EDTA-H)(CO)(H))^{2-}$ y (4) $(Ru(EDTA-H)(SnCl_3^-)(H))^{3-}$ en solución.

Encontraron que la actividad catalítica de los complejos 1 a 4 disminuye en el orden $4 > 3 > 2 > 1$, en línea con la disminución π -ácida del grupo secundario L ($L = SnCl_3^- < CO < PPh_3 < Cl$) coordinado al Ru(II).

Taqui Khan y colaboradores en 1989 ⁴⁵, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno en un rango de temperaturas de 10-40°C y presiones de 0.4-1 atmósferas de presión parcial de hidrógeno, en la presencia de los catalizadores (1) $Na(Ru(EDTA-H)N_3) \cdot 2H_2O$ y (2) $(Ru(EDTA-H)NO)BF_4$ en mezcla de etanol-agua de 7:3. Un mecanismo ha sido propuesto para la hidrogenación catalítica de ciclohexeno incorporando hidruros intermediarios $(Ru(EDTA-H_2)N_3(H))$ y $(Ru(EDTA-H_2)NO(H))$, formados por el rompimiento heterolítico del hidrógeno.

Observaron que la actividad catalítica de los complejos se incrementa con un incremento en la π -acidez del ligante secundario, $2 > 1$.

Suárez y Fontal en 1989 ⁴⁶, reportaron la hidrogenación de ciclohexeno a una temperatura de 100°C y 14 atmósferas de presión de hidrógeno en la presencia del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{L-L})_2$ (L-L fosfina bidentada, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 4, 5, 6$). La hidrogenación toma lugar en etanol y el catalizador ($n=3$) presentó la más alta conversión (13%) en 30 minutos de reacción.

Los catalizadores ($n=5$ y 6) mostraron baja conversión del 5 y 6 % respectivamente. La más alta estabilidad de los complejos con $n < 3$ podría explicar la buena actividad del complejo con $n=4$. Indicaron la posible formación de un intermediario como la especie activa, debido a la formación de HCl-solvatado.

Taqi Khan y Nageswara en 1990 ⁴⁷, reportaron la fotohidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano sobre un sistema de partícula semiconductor Pt/CdS/RuO₂ bajo condiciones ambiente en la presencia del catalizador $\text{K}(\text{Ru}(\text{H-EDTA})\text{Cl})_2\text{H}_2\text{O}$. En estos experimentos el hidrógeno para la hidrogenación de ciclohexeno es obtenido mediante el fotorrompimiento del H₂O. Un mecanismo para la fotohidrogenación de ciclohexeno es propuesto incorporando intermediarios metal-alqueno $\text{Ru}(\text{H-EDTA})(\text{C}_6\text{H}_{10})$ y mezclado metal-alqueno-hidruro $\text{Ru}(\text{H-EDTA})(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_{10})$.

Como puede notarse de lo anteriormente presentado, en el caso de los complejos de rutenio, cabe mencionar que todos los trabajos reportados en la literatura, en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno se relacionan con el uso de ligantes que están directamente coordinados al ion metálico. En ningún trabajo se ve el uso de bases de Schiff como ligantes, y por lo tanto el análisis de los substituyentes remotos.

En 1992 y en 1993 se informó por nuestro laboratorio el estudio ^{48, 49} de el efecto de los substituyentes que modifican la posición "para" del anillo fenólico del Salzen (base de Schiff) en el estado de oxidación del metal en sistemas Ru(II)(5R-Salzen)(PPh₃)₂.

En este trabajo se estudiará la relación estructura-reactividad en la hidrogenación de ciclohexeno, de los compuestos de Ru(III)(5R-Salzen)ClPPh₃, debido a que el efecto del substituyente en el estado de oxidación del metal puede estar relacionado con la actividad de hidrogenación de ciclohexeno.

En el siguiente capítulo se presenta el equipo de reacción, materiales utilizados, descripción de prueba de actividad e instrumental utilizado.

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica, de la caracterización en la formación de intermediarios, de la descomposición de los catalizadores y de la demostración de que los complejos utilizados son catalizadores, se presentan en el capítulo IV. Los resultados obtenidos se analizan en el capítulo V. Finalmente se concluye sobre los resultados obtenidos.

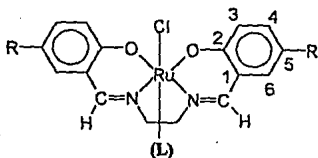
OBJETIVOS

Generales.

Es el objetivo del presente trabajo estudiar el efecto que sobre la actividad catalítica, medida en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, tiene el cambio de los sustituyentes en la posición 5,5' de la base de Schiff, así como la modificación de ligantes en la posición axial de los complejos.

Particulares.

1. Estudiar la relación Estructura-Reactividad de los complejos de rutenio.
2. Estudiar la fuerza hidrogenante de los complejos.



R = H, Br, MeO, NO₂
(L) = PPh₃, AsPh₃

III. Sección Experimental

En este capítulo se presenta el equipo de reacción utilizado en la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores empleados, los materiales utilizados, descripción de prueba de actividad e instrumental utilizado tanto para el análisis de productos y reactivos como para la caracterización de intermediarios formados durante la reacción.

III.1. Equipo.

Los experimentos de reacción fueron llevados a cabo en un reactor de acero inoxidable de 300 ml. (Parr Instruments), operado en el modo semicontinuo y equipado con : - sistemas automáticos de agitación, calentamiento, control de presión y temperatura ; sistemas de enfriamiento; válvulas de entrada de gas, de purga y de muestreo.

Un diagrama esquemático de tal sistema es mostrado en la figura 4.

III.2. Materiales.

Los ocho complejos de rutenio (III) y el patrón de rutenio (II) empleados en este estudio, fueron preparados en el laboratorio de Química Inorgánica por el M.C. Armando Marín bajo la tutoría de la Dra. Lena Ruíz.

Todos los complejos fueron disueltos en un disolvente inerte etanol absoluto (Merck).

Los reactivos utilizados fueron: ciclohexeno (Aldrich,99%), usado como sustrato orgánico. El gas hidrógeno fué suministrado por Linde (grado prepurificado). Ciclohexano (Aldrich,99%) fué usado para realizar la curva de calibración.

III.3: Procedimiento Experimental.

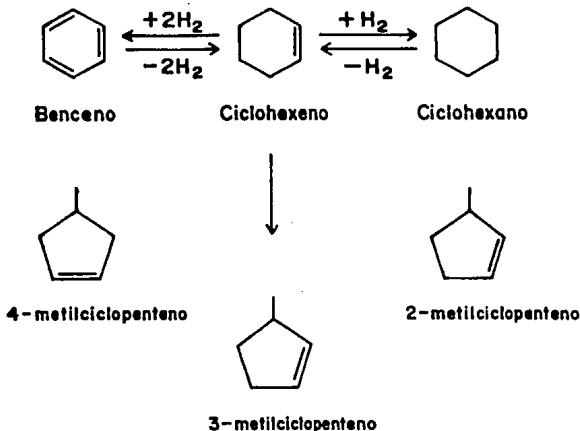
Hidrogenación de ciclohexeno.

El compuesto modelo usado para la determinación de la actividad de hidrogenación de los catalizadores fué ciclohexeno.

Ciclohexeno fué seleccionado porque en presencia de hidrógeno, toman lugar hidrogenación a ciclohexano, deshidrogenación a benceno e isomerización a metil ciclopentenos.

Por lo tanto, la hidrogenación de ciclohexeno permite determinar la funcionalidad del catalizador.

Las etapas conocidas en la hidrogenación de ciclohexeno proceden bajo el siguiente esquema de reacción :



Las mediciones de actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno se llevaron a cabo en un reactor parr de 300 ml (figura 4), con agitación magnética, operado a 30 psig, a temperaturas entre 60 y 105 °C y a una rapidez de agitación constante en todos los experimentos. En los experimentos se utilizó una carga de catalizador de 0.1 g, 15 ml de ciclohexeno y 15 ml de etanol absoluto. Después de introducir todos los componentes en el reactor, éste fué purgado con N₂ para la eliminación del oxígeno presente.

La alimentación del gas hidrógeno se realizó de modo intermitente, para mantener constante la presión de hidrógeno en el reactor a lo largo de la reacción. La reacción se llevó a cabo durante seis horas y los materiales resultantes fueron analizados cuantitativamente por cromatografía de gases.

III.4. Instrumental.

El producto de la hidrogenación de ciclohexeno fué analizado en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Sigma 2000), equipado con un detector de ionización de flama (FID) y un integrador electrónico (Perkin Elmer Sigma 15).

Se utilizó una columna de carbowax sobre cromosorb de 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro, operada a 60°C para separar solvente, reactivo y producto .

La figura 5 presenta un cromatograma típico y su análisis.

Los espectros electrónicos de UV-visible fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV Hewlett Parkard HP8452A.

El espectro de infrarrojo (IR) fué obtenido en un espectrofotómetro Nicolet 510FT-IR, en pastilla de KBr.

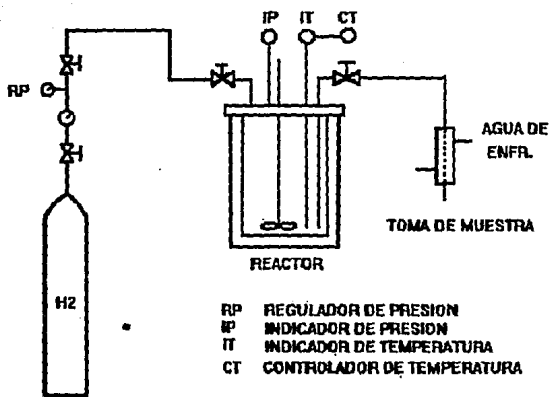


FIGURA 4. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

INST 1 METH 1 FILE 18
 RUN 6
 SENSITIVITIES 50 4

END

INST 1 METH 1 FILE 18
 RUN 6 1 : 36.4 0 / 0 / 0
 SENSITIVITIES 50 4

TIME	AREA	BC	RRT	RF	ID	NRME
1.70	0.0054	0.170	1.0	0.0063		---
2.17	29.3350	0.217	1.0	34.4471		CICLOHEXANO
3.24	26.6803	0.324	1.0	31.3297		CICLOHEXENO
4.33	0.1040	0.433	1.0	0.1221		---
5.89	29.0240	0.589	1.0	34.0818		ETANOL

FIGURA 5. Cromatograma típico.

IV. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de: actividad catalítica, la descomposición de los catalizadores, caracterización en la formación de intermediarios y de la demostración de que los complejos utilizados son catalizadores.

IV.1. Actividad Catalítica.

En la hidrogenación de ciclohexeno sobre la serie de catalizadores, salen, los modificados de Salzen en cuanto a la posición "para" del anillo fenólico y en cuanto a la posición "axial", así como de los catalizadores investigados para comparación, se obtuvo como único producto de reacción ciclohexano. Análisis de las muestras de reacción por cromatografía de gases confirmaron la ausencia de los productos de isomerización y de deshidrogenación.

Las figuras 6,7,8 y 9 muestran resultados típicos de la distribución del producto obtenido. En el apéndice I se incluyen los resultados de las corridas experimentales realizadas.

La conversión de ciclohexeno determinada a varias temperaturas sobre el catalizador patrón, el metoxi-salen y nitro-salen se presentan en las figuras 10, 11 y 12 como una función del tiempo de reacción. Se puede ver que el catalizador patrón y el metoxi-salen muestran a 60°C un período de inducción, el cual desaparece con el incremento de temperatura.

Estas figuras muestran también que el % de conversión a 105°C para los catalizadores es apreciablemente menor que cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores, lo que indica la descomposición de los catalizadores.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

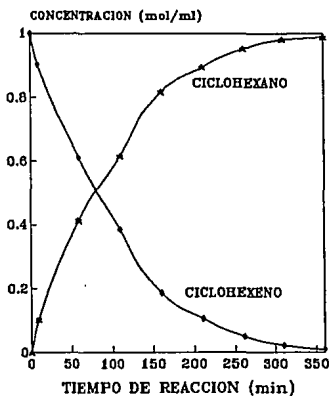


FIGURA 8. Catalizador PATRON, 85 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

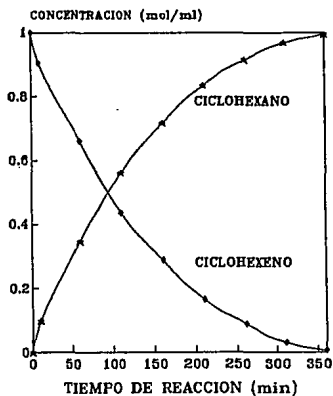


FIGURA 7. Catalizador METOXI-SALEN, 85°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

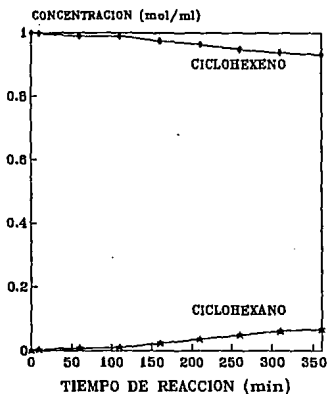


FIGURA 8. Catalizador SALEN, 85°C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

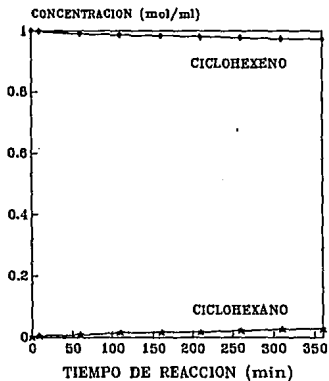


FIGURA 9. Catalizador METOXI-SALEN-ARSINA, 85°C.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO CON EL TIEMPO

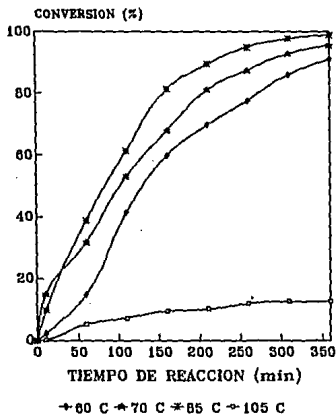


FIGURA 10. Catalizador PATRON.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO CON EL TIEMPO

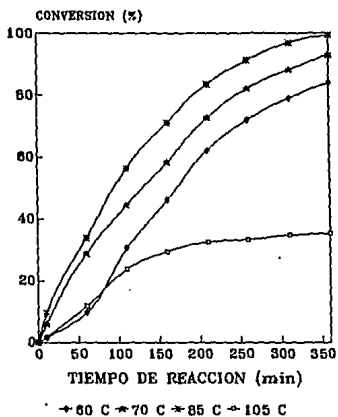


FIGURA 11. Catalizador METOXI-SALEN.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO CON EL TIEMPO

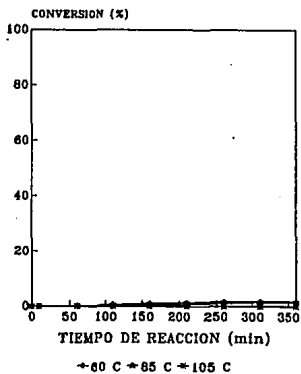
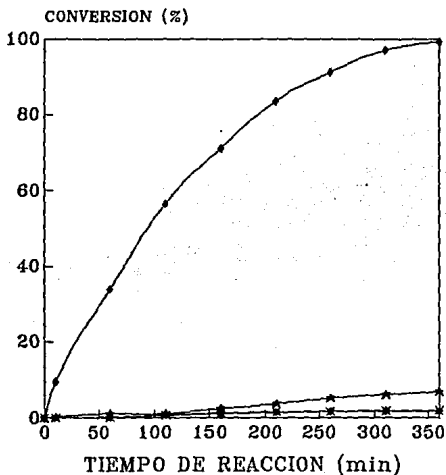


FIGURA 12. Catalizador NITRO-SALEN.

La variación de la conversión de ciclohexeno determinada a 85°C sobre los catalizadores modificados en cuanto a la posición "para" del anillo fenólico del Salzen como una función del tiempo de reacción es presentada en la figura 14. Se observa que el grado de conversión está relacionado con la naturaleza del sustituyente.

VARIACION DE LA CONVERSION DE CICLOHEXENO CON EL TIEMPO



• MeO ▲ H * Br ◻ NO

FIGURA 14. Catalizadores modificados en cuanto a la posición "para" del anillo fenólico del Sal en, a 85 C.

La figura 15 muestra la variación de la conversión de ciclohexeno determinada a 85°C sobre los catalizadores modificados en cuanto a la posición "axial" del complejo como una función del tiempo de reacción. Como se muestra en esta figura, los complejos modificados con trifenilarsina, AsPh_3 , aun teniendo como sustituyente metoxi (MeO^-) en la posición "para" del anillo fenólico del Salzen presentaron baja conversión.

VARIACION DE LA CONVERSION DE CICLOHEXENO CON EL TIEMPO

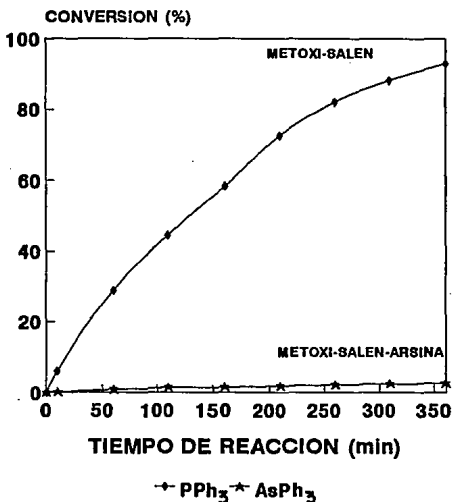
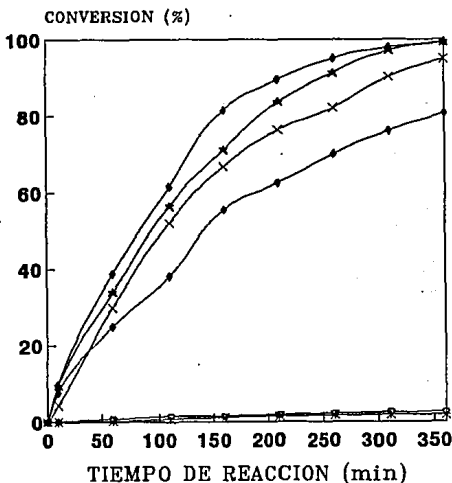


FIGURA 15. Catalizadores modificados en cuanto a la posición "axial" del complejo a 85 C.

La variación de la conversión de ciclohexeno determinada a 85°C sobre los catalizadores modificados en cuanto a la posición "para" del anillo fenólico del Salzen y en cuanto a la posición "axial" del complejo y sobre los catalizadores estudiados para comparación como una función del tiempo de reacción es presentada en la Figura 16. Se puede ver que el sustituyente más electrodonador, el metoxi (MeO⁻), da el catalizador que presenta el más alto grado de conversión, y que es muy parecido al del catalizador patrón; pero es mayor al del complejo en el que la base de Schiff (ligante) es Salztm, y al del complejo (RuCl₃(PPh₃)₂ MeOH). Los sustituyentes electroatrayentes y los modificados con trifenilarsina dan los catalizadores con el menor grado de conversión.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO CON EL TIEMPO



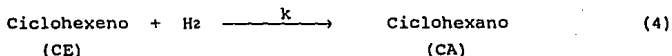
+ Patrón * Metoxi-Salen * Nitro-Salen
 - Met-Sal-Ars * Metoxi-Salzm + Ru(III)

FIGURA 16. Varios catalizadores a 85 C.

IV.1.1. Determinación de la Actividad Catalítica (constante de rapidez de reacción).

Los datos cinéticos para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno fueron analizados tanto por los métodos integral y diferencial como por el método de estimación de parámetros de Marquardt, en la determinación del orden de reacción y de la constante de rapidez de reacción.

Bajo las condiciones experimentales usadas en este estudio, el esquema de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno es la siguiente:



la ecuación cinética es:

$$R_{CE} = - \frac{dC_{CE}}{dt} = k C_{CE} C_{H_2} \quad (5)$$

Puesto que la presión de hidrógeno en el reactor se mantiene constante a lo largo de la reacción, reponiendo el hidrógeno a medida que este se consumía, la ecuación (5) se reduce a la siguiente expresión}

$$R_{CE} = - \frac{dC_{CE}}{dt} = k' C_{CE} \quad (6)$$

La ecuación (6) se resolvió numéricamente usando el método de estimación de parámetros de Marquardt⁵⁰, que consiste en un programa de computación, el cual aplica un método de regresión no lineal de ajuste de modelos matemáticos para determinar un número de parámetros no conocidos.

El método de estimación de parámetros de Marquardt, se ha utilizado en nuestro laboratorio en la determinación de las constantes de rapidez de reacción para la reacción de hidrogenación de naftaleno, la cuál es una reacción compleja (consecutiva/paralela), obteniéndose resultados que están de acuerdo a los reportados en la bibliografía.

En este caso, el modelo ajustado lo constituye la ecuación diferencial ordinaria (ec.6) con un parámetro no conocido (k').

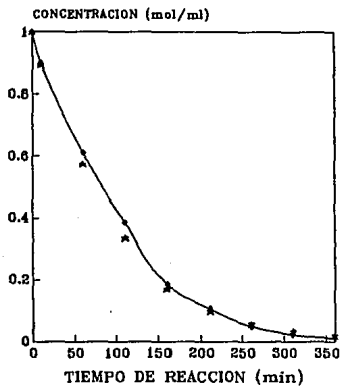
Algunas gráficas representativas de tal método correspondientes a los datos obtenidos sobre varios catalizadores se muestran en las figuras 17, 18, 19 y 20, las cuales revelan que el modelo cinético de pseudo primer orden en ciclohexeno (CE) correlaciona bien los datos experimentales.

Los datos obtenidos en éste estudio para todos los catalizadores probados, muestran que la cinética de hidrogenación de ciclohexeno conduce a una dependencia de primer orden con respecto al ciclohexeno y una dependencia de orden cero con respecto al hidrógeno. Los valores de las constantes de rapidez de reacción obtenidos por el método analítico, coinciden con los obtenidos por el método de Marquardt.

La conversión, la actividad catalítica en la forma de las constantes de rapidez de pseudo primer orden y el orden de reacción para la serie de catalizadores estudiados, así como para los catalizadores estudiados para comparación se presentan en la tabla 1.

Estos resultados indican que la actividad de hidrogenación de ciclohexeno por estos complejos de rutenio, está relacionada con la naturaleza del substituyente en la posición "para" del anillo fenólico. Los complejos modificados con trifenilarsina en cuanto a la posición "axial" presentaron baja actividad catalítica.

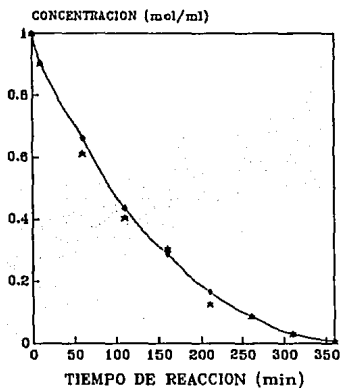
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 17. Catalizador PATRON, 85°C.

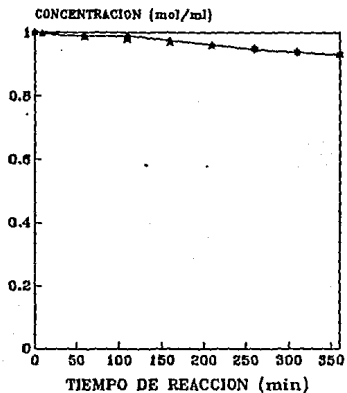
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 18. Catalizador METOXI-SALEN, 85°C

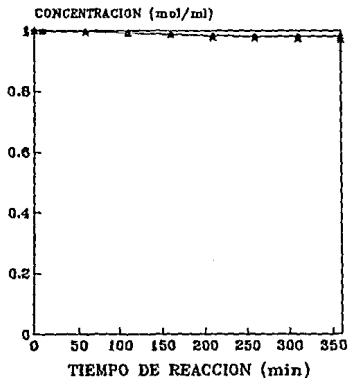
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



+ CALCULADO ^ EXPERIMENTAL

FIGURA 19. Catalizador SALEN, 85°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



+ CICLOHEXENO ^ EXP. CICLOHEX.

FIGURA 20. Catalizador METOXI-SALEN-
ARSINA, 85 C.

TABLA 1

Datos cinéticos para la hidrogenación homogénea de ciclohexeno catalizada por complejos 1-9.

Complejo	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Const. de rapidez (k', min ⁻¹)	n (orden)
Ru(salzen)ClPPh ₃ (1)	60	2.60	7.2641×10^{-5}	1
	85	6.90	18.9093×10^{-5}	1
Ru(5NO ₂ -salzen)ClPPh ₃ (2)	60	1.70	4.3336×10^{-5}	1
	85	1.80	5.9025×10^{-5}	1
	105	0.11		
Ru(5Br-salzen)ClPPh ₃ (3)	85	2.00	6.4132×10^{-5}	1
Ru(5MeO-salzen)ClPPh ₃ (4)	60	83.90	4.9766×10^{-3}	1
	70	93.00	7.0666×10^{-3}	1
	85	99.30	10.2385×10^{-3}	1
	105	35.29		
Ru(5MeO-salzen)ClAsPh ₃ (5)	85	2.60	8.2953×10^{-5}	1
Ru(5Br-salzen)ClAsPh ₃ (6)	60	2.29	7.1290×10^{-5}	1
	85	2.36	7.9904×10^{-5}	1
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (PATRON) (7)	60	91.00	5.9968×10^3	1
	70	95.60	8.0974×10^{-3}	1
	85	98.15	11.0828×10^{-3}	1
	105	12.57		
Ru(5MeO-salztm)ClPPh ₃ (8)	60	73.70	3.6745×10^{-3}	1
	85	94.80	7.7400×10^{-3}	1
	105	45.33		
RuCl ₃ (PPh ₃) ₂ ·MeOH (9)	85	80.60	4.6200×10^{-3}	1

pH₂ = 30 psig, tiempo de reacción = 6 horas.

etanol(solvente) = 15 ml, ciclohexeno = 15 ml, catalizador = 0.1g

IV.1.1.1. Determinación de la Energía de Activación.

Las energías de activación para los complejos patrón, metoxi-salen, metoxi-salzm y salen fueron calculados a partir de la pendiente de las gráficas de $\ln k$ contra $1/T$ y los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2
Ea de algunos complejos.

Complejo	Ea (kcal/molK)
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	6.0
$\text{Ru}(5\text{MeO-Salzen})\text{ClPPh}_3$	7.0
$\text{Ru}(5\text{MeO-Salzm})\text{ClPPh}_3$	7.0
$\text{Ru}(\text{Salzen})\text{ClPPh}_3$	9.0

Los resultados mostrados en la tabla 2, muestran que para los catalizadores más activos se obtienen energías de activación ligeramente menores que para el catalizador menos activo $\text{Ru}(\text{Salzen})\text{ClPPh}_3$. Este resultado indica la posible existencia de un efecto de transferencia de masa debido probablemente al paso de hidrógeno de la fase gas a la fase líquida.

Sin embargo, en la literatura^{44, 45} se han reportado valores de energía de activación para otros complejos de rutenio que oscilan entre 6 y 16 kcal/molK.

Para corroborar la existencia de un control difusional, se realizó un estudio llevando a cabo la reacción de hidrogenación de ciclohexeno en etanol, en presencia del catalizador patrón, a 85 °C, presión parcial de hidrógeno de 30 psig y a tres diferentes rapidezces de agitación (posiciones 1, 2 y 3 en el control de velocidad de agitación).

Los resultados de conversión obtenidos al variar la rapidez de agitación, se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3
Conversión obtenida al variar la rapidez de agitación.

Rapidez de agitación (posición)	Conversión		
	(1 hora)	(3 horas)	(6 horas)
1	38.8	84.00	98.15
2	41.5	87.00	97.60
3	40.0	85.50	97.80

Catalizador patrón, 85 °C, 30 psig, 3>2>1

Los resultados presentados en la tabla 3, muestran que al variar la rapidez de agitación, la conversión es prácticamente la misma a una, tres y seis horas de reacción, lo que indica que no hay un efecto importante de solubilidad del gas hidrógeno en el líquido a ninguna de éstas rapidezces de agitación. Los experimentos en este estudio se llevaron a cabo usando la rapidez de agitación 1.

IV.1.2. Estudio del Efecto de los Substituyentes en la Posición "para" del Anillo Fenólico sobre el Rutenio.

Con la finalidad de explicar qué efecto tienen los sustituyentes que modifican la posición "para" del anillo fenólico del Salzen sobre el rutenio y como podemos relacionar éste efecto con la actividad catalítica del centro metálico, se presenta a continuación resultados obtenidos en trabajos previos.

De acuerdo con Ruiz Azuara L. y Marin Becerra A.^{48, 49}, se sabe que la variación del potencial de media onda, $E_{1/2}$, de los complejos del tipo $(Ru(5R-salzen)(PPh_3)_2)$ debida al efecto del sustituyente puede relacionarse con el cambio en las propiedades nucleofílicas* del oxígeno fenólico, ésto se muestra en la figura 21 en la que se presenta la gráfica del $E_{1/2}$ de los complejos vs el pKa del p-R-fenol correspondiente.

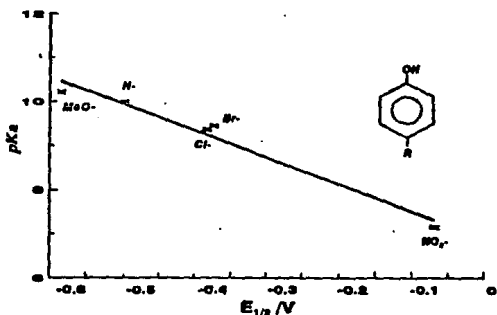


FIGURA 21. Gráfica del pKa del 5R-fenol vs $E_{1/2}$.

* nucleófilo es un ión o molécula capaz de ceder electrones.
electrófilo es un ión o molécula capaz de aceptar electrones.

En esos trabajos se menciona que debido a que las bases de Schiff son en general muy sensibles a la hidrólisis, el pKa de estas sustancias no ha sido determinado aún y por lo tanto, no es posible efectuar la correlación directa entre el pKa de estos compuestos y el $E_{1/2}$ de los compuestos. Sin embargo fue posible estimar el pKa que tendría una base de Schiff como la N-etil-5R-salicilaldimina, la cuál es muy semejante al salen. En la figura 22 se presenta la gráfica de $E_{1/2}$ vs el pKa calculado para estas iminas.

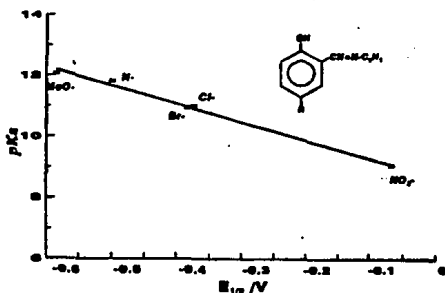


FIGURA 22. Gráfica de los valores de pKa calculados para los ligantes N-etil(5R-salicilidanimina) vs $E_{1/2}$.

Como puede observarse en las figuras 21 y 22, la tendencia observada en la gráfica del pKa del p-R-fenol vs $E_{1/2}$ es la misma que la que se observa en la gráfica del pKa estimado de la N-etil-5R-salacilaldimina vs $E_{1/2}$, por lo que puede esperarse que el pKa de la base de Schiff empleada presente una tendencia análoga.

Es bien conocido que la presencia de un substituyente en un anillo aromático modifica la densidad electrónica en éste. La presencia de substituyentes electrodonadores aumentan la densidad electrónica en el anillo aromático, mientras que los electroatrayentes la disminuyen. Como puede observarse en la figura 21, la variación en la densidad electrónica del anillo aromático se refleja en el pKa del fenol. Esto se debe a que el aumento o disminución de la densidad electrónica del anillo aromático afecta la densidad electrónica del oxígeno lo que a su vez influye en la fuerza del enlace que éste forma con el hidrógeno. Por lo que podemos afirmar que los cambios en la basicidad del oxígeno fenólico inducida por el substituyente está relacionada con los cambios en el $E_{1/2}$ de los complejos de Ru(II) ^{48,49}.

Puesto que la tendencia observada para los valores de pKa en el p-R-fenol es la misma que la que se observa para el pKa calculada para la N-etil-5R-salicilidenimina y debido a que existe una relación directa entre el potencial de media onda observado en los complejos $(Ru(5R-Salzen)(PPh_3)_2)$ y el pKa reportado para el p-R-fenol correspondiente, es posible proponer que la tendencia observada para la nucleofilia del oxígeno fenólico en el p-R-fenol ante el protón, sea la misma que la que presenta el oxígeno fenólico de la base de Schiff ante el Ru(II). Por tanto la fuerza de enlace Ru-O en los complejos $(Ru(5R-Salzen)(PPh_3)_2)$ varía en función del substituyente en la posición 5 y 5', aumentando en proporción directa a la capacidad electrodonadora del mismo, tal como se muestra en la figura 21.

Lo anterior sugiere que el efecto de las propiedades de los sustituyentes en las propiedades del complejo se refleja en el valor del potencial de media onda.

En esos trabajos ^{48, 49} se menciona también que, se encontró una correlación lineal entre $E_{1/2}$ para el par Ru(II)/Ru(III) y σ_p^- para los sustituyentes en el anillo fenólico del Salzen. Esta relación se muestra en la figura 23. Adicionalmente, si en lugar de graficar $E_{1/2}$ vs σ_p^- se emplea σ_m , no se observa correlación, esto sugiere que el efecto electrónico del sustituyente se transmite hacia el centro metálico a través del oxígeno fenólico, y no a través de la imina.

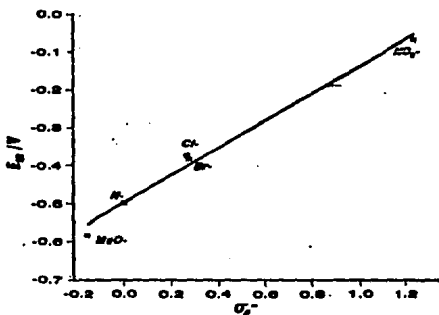


FIGURA 23. Gráfica del $E_{1/2}$ vs parámetros de Hammett (σ_p^-).

De acuerdo⁴ con lo propuesto recientemente por Lever⁵¹ el potencial redox del par Ru(IV)/Ru(III) en los distintos complejos tiene la misma tendencia que el observado para el par Ru(III)/Ru(II).

Dada la importancia del trabajo presentado por A.B.P. Lever, y puesto que sus implicaciones permiten extrapolar los resultados obtenidos en el par redox Ru(III)/Ru(II) al par Ru(IV)/Ru(III) (y a muchos otros), es probable que el substituyente en el grupo fenólico afecte el potencial del par Ru(III)/Ru(IV) de manera semejante al observado en los complejos (Ru(5R-Salzen)(PPh₃)₂) y en consecuencia, la actividad catalítica de los complejos (Ru(5R-Salzen)ClPPh₃) puede relacionarse al par redox Ru(II)/Ru(III).

Lo anterior indica que el potencial de media onda de los complejos que se estudiaron en el presente trabajo puede estar relacionado con la actividad de hidrogenación de ciclohexeno.

La determinación experimental de los E_{1/2} de los complejos estudiados requiere de mucho tiempo y es difícil de realizar. En el laboratorio de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado se determinaron los E_{1/2} para los complejos del tipo (Ru(5-salzen)(PPh₃)₂) donde R = MeO, H, Br, Cl, NO₂, y se reportan en la tesis realizada por el M. en C. Armando Marín^{48, 49}.

Los valores de $E_{1/2}$ se presentan en la Tabla 4.

TABLA 4
 $E_{1/2}$ de los compuestos estudiados.

Compuesto	$E_{1/2}$ (V)
(Ru(Salzen)ClPPh ₃)	-0.498
(Ru(5MeO-Salzen)ClPPh ₃)	-0.584
(Ru(5Br-Salzen)ClPPh ₃)	-0.382
(Ru(5NO ₂ -Salzen)ClPPh ₃)	-0.067

Los valores mostrados en la Tabla 4, indican que el sustituyente en la base de Schiff tiene un efecto pronunciado en el potencial de media onda de los complejos.

La actividad catalítica, en la forma de las constantes de rapidez de pseudo primer orden para hidrogenación de ciclohexeno se muestra en la Tabla 5. La influencia del $E_{1/2}$ sobre la actividad de hidrogenación de los catalizadores del tipo (Ru(5R-salzen)ClPPh₃) se ilustra en la figura 24. Como se muestra en esta figura, la actividad de hidrogenación aumenta cuando el $E_{1/2}$ se hace más negativo.

TABLA 5

Constantes de rapidez de reacción (k) para la hidrogenación de ciclohexeno a 85°C y el potencial de media onda ($E_{1/2}$).

Constante de rapidez de reacción (k, min ⁻¹)	$E_{1/2}$ (V)
18.9093 x 10 ⁻⁵	-0.498
10.2385 x 10 ⁻³	-0.584
6.4132 x 10 ⁻⁵	-0.382
5.9025 x 10 ⁻⁵	-0.067

VARIACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

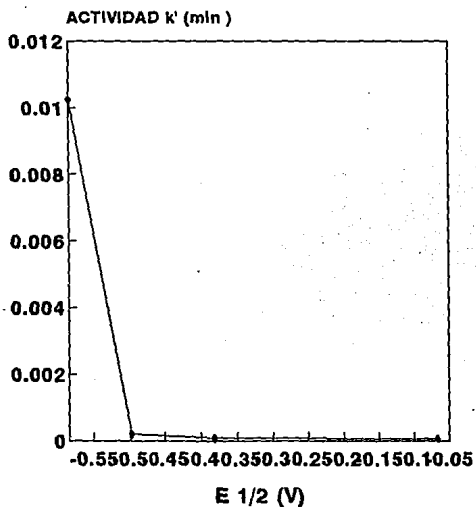


FIGURA 24. Variacion de la actividad en la hidrogenacion de ciclohexeno, a 85 C y 6 h como una funcion de $E 1/2$.

IV.2. Descomposición de los catalizadores.

Los experimentos de actividad catalítica muestran claramente que a 105°C todos los catalizadores se descomponen, puesto que el % de conversión a 105°C para todos los catalizadores es apreciablemente menor que cuando la reacción se lleva a cabo a 60, 70 y 85°C.

Para demostrar esta descomposición de los catalizadores se seleccionó por conveniencia el catalizador patrón. El catalizador patrón fué calentado a 105°C en etanol y N₂ gas durante dos horas; después de este tiempo, el reactor fué enfriado y entonces se adicionó ciclohexeno e hidrógeno y se procedió a realizar la reacción por dos horas con cuarenta minutos.

El resultado de la reacción prueba en la determinación de la descomposición de los catalizadores es mostrada en la figura 13 y es comparada con el resultado obtenido con el mismo catalizador cuando la reacción se lleva a 85°C (sin calentamiento a 105°C). Como se esperaba, la descomposición del catalizador a 105°C es evidente.

**VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO**

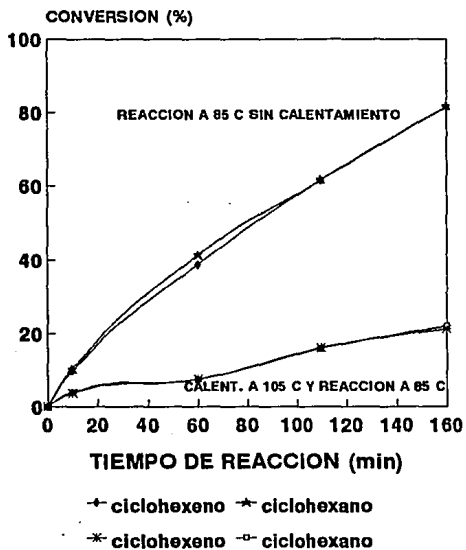


FIGURA 13. Catalizador PATRON, 85 C.

IV.3. Caracterización en la Formación de Intermediarios

En todos los experimentos de reacción la carga al reactor que consistió de 0.1 g de catalizador, 15 ml de ciclohexeno y 15 ml de etanol, se formó una solución de color verde (excepto para el catalizador patrón). Cuando el reactor fué operado a una presión de hidrógeno de 30 psig y a las diferentes temperaturas, se observó que las muestras de reacción obtenidas eran de color rojo pero que en atmósfera de aire inmediatamente (en menos de un minuto) cambiaban a color verde, el color verde de la solución inicial de carga al reactor.

Este cambio de coloración de verde a rojo y a verde posiblemente indique un cambio en el estado de oxidación del rutenio, de Ru(III) a Ru(II) y Ru(III), pues cuando el rutenio presenta estado de oxidación (II) los compuestos muestran coloración roja, en tanto que los compuestos de Ru(III) son de color verde.

En cuanto al catalizador patrón este mostró un cambio en el color de la solución de café a rojo violeta y finalmente a café.

Además, la hidrogenación de ciclohexeno por los catalizadores patrón y metoxi-salen mostraron que un período de inducción es requerido antes de que ocurra la hidrogenación rápida.

El período de inducción observado a 60°C y el cambio en el color de la solución de verde a rojo para el metoxi-salen indican que los complejos iniciales son precursores de las especies activas (hidruro intermediario).

De lo anterior se ve la necesidad de estudios para la determinación de la formación de hidruro y del posible cambio en el estado de oxidación del rutenio.

Cabe mencionar, que los resultados obtenidos en esta investigación para el catalizador patrón están de acuerdo con los obtenidos por Wilkinson y col. (1967)³¹, Hallman y col. (1968)³³ y Fahey (1973)³⁶, cuando realizaron detallados experimentos de hidrogenación de olefinas con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ disuelto en etanol y benceno-etanol, observando un periodo de inducción y un cambio en el color de la solución de café a rojo violeta; indicando que el catalizador derivado de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ es presumiblemente el hidruro intermediario $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

IV.3.1. Formación del Hidruro-Complejo.

Las reacciones prueba en la determinación del hidruro fueron las siguientes :

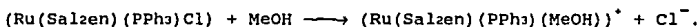
El reactor fué cargado con 0.1 g de $(\text{Ru}(\text{salzen})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3)$, 30 ml de etanol y purgado con N_2 gas para la eliminación de aire, se observó una solución de color verde. El reactor fué operado a una presión de hidrógeno de 30 psig, a una temperatura de 85°C y a la misma rapidez de agitación de los experimentos de reacción durante tres horas.

Se observó que las muestras obtenidas eran de color rojo y que inmediatamente pasaban a color verde.

Con objeto de ver si en ausencia de disolvente se presenta el cambio de coloración, se realizó una segunda prueba.

En esta segunda prueba, el reactor fué cargado con 0.1 g de $(\text{Ru}(\text{Salzen})\text{ClPPh}_3)$, 30 ml de ciclohexeno y purgado con N_2 gas, se observó una solución de color verde. El reactor fué operado a las condiciones del experimento anterior. No se observó cambio de coloración, pues las muestras de reacción resultantes fueron de color verde. Además, durante las tres horas de reacción no se registró por cromatografía de gases conversión de ciclohexeno.

Con la finalidad de respaldar aún más los resultados obtenidos anteriormente, se sabe, de trabajos previos ^{48,49}, que los complejos de rutenio (III) que se obtienen con Bases de Schiff tetradentadas, en general presentan un ion cloruro coordinado al metal : $(\text{Ru}(\text{BS})\text{ClPPh}_3)$ donde BS = Base de Schiff, el cual es lábil y en disolución puede ser substituido por una molécula de disolvente. Estos complejos en metanol se comportan como un electrolito 1 : 1 lo que implica, que al disolverlo ocurre la siguiente reacción ^{48,49} :



Lo anterior sugiere que el primer paso en la formación del hidruro es la formación del compuesto solvatado, y éste entonces adiciona hidrógeno, provocando el cambio de coloración de verde a rojo.

Con la finalidad de corroborar lo anterior se realizó la determinación del compuesto intermediario (hidruro) por la técnica de espectroscopía de Ultravioleta-visible.

El experimento realizado en la determinación del hidruro se llevó a cabo con el catalizador más activo, el metoxi-salen. El reactor fué cargado con 0.1 g de catalizador, 30 ml de etanol y purgado con nitrógeno gas para la eliminación de aire, y se toma la primera muestra a temperatura ambiente. se observó una solución de color verde. Posteriormente, la solución anterior fué agitada bajo hidrógeno, a una presión de hidrógeno de 30 psig, y a una temperatura de 85°C , por tres horas. Transcurrido este

tiempo, se toma la segunda muestra. Se observó una solución de color rojo. Estas muestras fueron caracterizadas por UV-vis.

El espectro electrónico de absorción de U.V. inicial de $\text{Ru}(\text{5MeO-Salzen})\text{ClPPH}_3$ en etanol cambia con la adición de hidrógeno a la solución como se muestra en la Figura 25. El espectro muestra la aparición de un "hombro" en 420 nm. Lo que sugiere la formación de un hidruro-complejo, por el corrimiento de la banda de absorción.

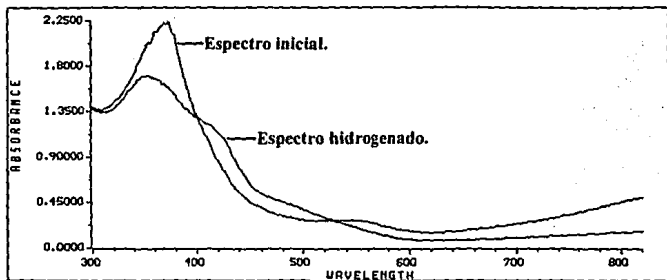


FIGURA 25. Cambio en el espectro electrónico de $\text{Ru}(\text{5MeO-Salzen})\text{ClPPH}_3$ en etanol después de agitar bajo hidrógeno por 4 horas.

La determinación de la formación del hidruro fué estudiado también por la técnica de espectroscopía de infrarrojo.

La reacción prueba en la determinación del hidruro se llevó a cabo con el catalizador más activo, el metoxi-salen. Las condiciones de carga al reactor, agitación, temperatura y presión de hidrógeno fueron las mismas que se emplearon en el experimento anterior. La agitación se realizó por seis horas. Posteriormente se llevó a cabo la evaporación del disolvente bajo atmósfera de hidrógeno hasta sequedad.

En este experimento en el cual se simularon las condiciones de hidrogenación (catalizador + solvente + hidrógeno), se aisló un sólido rojizo del cual se obtuvo su espectro de IR como se ilustra en la Figura 26 y se observa claramente una banda en 1975 cm^{-1} que se asigna a la vibración Ru-H.

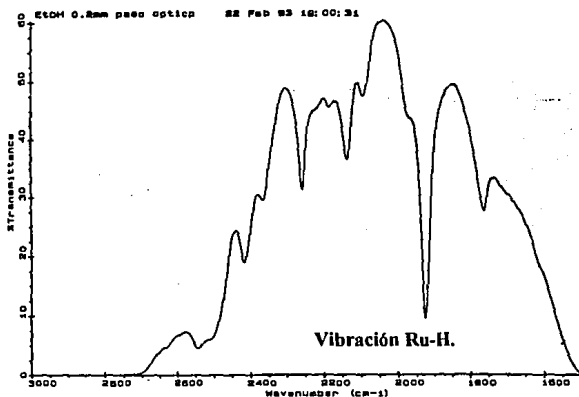


FIGURA 26. Espectro de infrarrojo del sólido rojizo aislado de $\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})\text{ClPPH}_3$ en etanol después de agitar bajo hidrógeno por 6 horas.

Los experimentos realizados anteriormente, se llevaron a cabo en ausencia de ciclohexeno, ya que lo que se pretendía determinar era la formación del hidruro. Por lo que resulta interesante estudiar la posible coordinación del ciclohexeno al hidruro-complejo así como también la posible no-coordinación del ciclohexeno al rutenio en ausencia de hidrógeno.

IV.3.2. Coordinación del Ciclohexeno al Hidruro-Complejo

La determinación de que el ciclohexeno se coordina al Hidruro-Complejo fué estudiado en detalle por la técnica de espectroscopía de Ultravioleta-visible.

Se espera que, si el ciclohexeno se coordina al Hidruro-Complejo se va a presentar un cambio en la esfera de coordinación del rutenio que se va a manifestar por un cambio en el espectro electrónico de ultravioleta-visible del espectro inicial del Hidruro-Complejo.

La reacción prueba en la determinación de la coordinación del ciclohexeno al hidruro-complejo se llevó a cabo con el catalizador más activo, el metoxi-salen.

La reacción consistió de tres partes. En la primera, el reactor fué cargado con 0.1 g de catalizador, 30 ml de etanol y purgado con nitrógeno gas para la eliminación de aire y se toma la primera muestra a temperatura ambiente. Se observó una solución de color verde. En la segunda, la solución anterior fué agitada bajo hidrógeno, a una presión de hidrógeno de 30 psig y a una temperatura de 85°C, por tres horas. Transcurrido este

tiempo, se toma la segunda muestra. Se observó una solución de color rojo. Finalmente a la solución anterior se adiciona 10 ml de ciclohexeno y el reactor es operado bajo las mismas condiciones de presión de hidrógeno y de temperatura anterior durante tres horas. Transcurrido este tiempo de reacción se toma la tercera muestra. Se observó una solución de color rojo. La rapidez de agitación en estos experimentos fué la misma usada en los experimentos de reacción.

Las muestras 1,2 y 3 fueron dispuestas a su caracterización por espectroscopia de ultravioleta-visible.

El espectro electrónico de absorción de U.V. inicial de $\text{Ru}(\text{5MeO-salzen})\text{ClPPh}_3$ en etanol cambia con la adición de hidrógeno a la solución y éste espectro presenta un cambio con la adición de ciclohexeno a la solución como se muestra en la Figura 27. La absorción de ciclohexeno indica un cambio en la esfera de coordinación del rutenio, lo que sugiere que el ciclohexeno se coordina al hidruro-complejo.

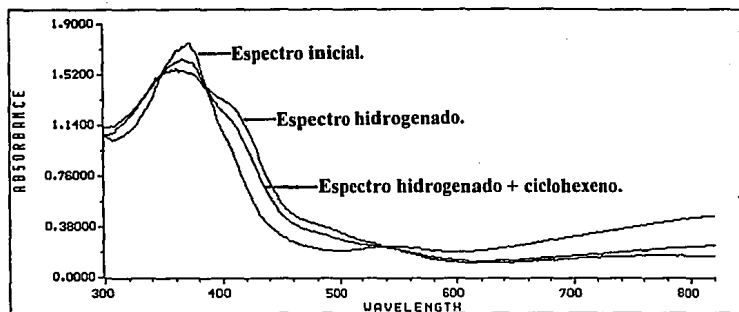


FIGURA 27. Cambio en el espectro electrónico de $\text{Ru}(\text{5MeO-Sal}_2\text{en})\text{ClPPh}_3$ en etanol y bajo hidrógeno con la adición de ciclohexeno.

IV.3.3. No-Coordinación del Ciclohexeno al Rutenio en Ausencia de Hidrógeno.

La demostración de que el ciclohexeno no se coordina al rutenio en ausencia de hidrógeno también fué estudiado en detalle por la técnica de espectroscopía de ultravioleta-visible.

En el experimento realizado con este propósito se utilizó como catalizador metoxi-salen. El experimento consistió de cuatro partes. En la primera, el reactor fué cargado con 0.1 g de catalizador, 30 ml de etanol, purgado con nitrógeno gas y operado a 85°C por dos horas. Transcurrido este tiempo se toma la primera muestra. Se observó una solución de color rojo. En la segunda, tercera y cuarta, se adicionó de manera secuencial 4, 8 y 12 ml de ciclohexeno. En todos los casos el reactor fué operado a 85°C por dos horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se observó una solución de color rojo en cada parte. La rapidez de agitación en este experimento fué la misma usada en los experimentos de reacción.

El espectro electrónico de absorción de U.V. inicial de $\text{Ru}(\text{5MeO-salen})\text{ClPPh}_3$ en etanol y en ausencia de hidrógeno, no cambia con la adición de ciclohexeno a la solución como se muestra en la Figura 28. La diferencia que se observa es debida al cambio en la concentración. Esto quiere decir que el ciclohexeno únicamente se coordina al Hidruro-Complejo.

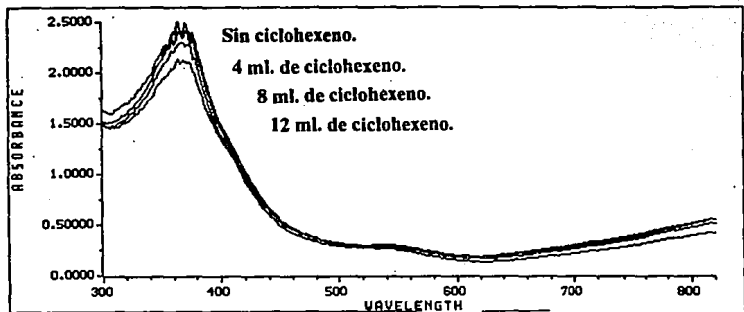


FIGURA 28. Espectros electrónicos de $\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})\text{ClPPh}_3$ en etanol sobre la adición secuencial de ciclohexeno.

IV.3.4. Análisis del Posible Cambio en el Estado de Oxidación del Metal.

El resultado de agitar bajo nitrógeno a 85°C una solución formada por una carga al reactor de 0.1 g de metoxi-salen y 30 ml de etanol durante dos horas da lugar a una solución de color rojo, indicando que la solvatación del complejo ocurre con un cambio en el estado de oxidación del rutenio, de $\text{Ru}(\text{III})$ a $\text{Ru}(\text{II})$, pues cuando el rutenio presenta estado de oxidación (II) los compuestos muestran coloración roja.

Hasta el momento, podemos afirmar que el complejo en solvente (S) forma un complejo solvatado y este entonces adiciona hidrógeno; que la absorción de hidrógeno sugiere la formación del hidruro-complejo y que la solvatación del complejo y la adición de hidrógeno ocurre con un cambio en el estado de oxidación del rutenio.

Sin embargo, también resulta interesante demostrar que los complejos utilizados son catalizadores.

IV.3.5. Demostración de que los Complejos Utilizados son Catalizadores por Cambio de Color de la Solución.

Como ya se indicó, en los experimentos de reacción se observó un cambio en la coloración de la solución, de verde (solución inicial de carga al reactor) a rojo (muestra de reacción) y finalmente a verde (en menos de un minuto de haber tomado la muestra).

Lo anterior indica que los complejos usados son catalizadores, ya que éstos se regeneran.

Con objeto de comprobar el resultado anterior, la demostración de que los complejos utilizados son catalizadores, también fué estudiado en detalle por la técnica de espectroscopia de ultravioleta-visible.

En la reacción prueba realizada con este propósito se utilizó como catalizador metoxi-salen. Las condiciones de carga al reactor, agitación y presión de hidrógeno fueron las mismas que se emplearon en los experimentos de reacción, a la temperatura de 85°C.

Las muestras analizadas por espectroscopía de UV-vis, fueron las siguientes :

Muestra	Tiempo (min)	Color de la muestra	Color de la muestra al finalizar la reacción en atmósfera de aire.
t0	0	verde	verde
t2	190	rojo	verde
t3	360	rojo	verde

Como ya se mencionó , el cambio de coloración de las muestras de reacción de rojo a verde en atmósfera de aire es casi inmediato (en menos de un minuto), por lo que , para poder analizar las muestras en coloración roja, fué necesario evacuar el aire contenido en los tubos de muestra con nitrógeno.

El espectro electrónico de absorción de U.V. inicial de Ru(5MeO-salzen)ClPPh₃ en etanol y ciclohexeno se presenta en la Figura 29.

Este espectro inicial cambia con la adición de hidrógeno a la solución, pues ahora el espectro presenta un "hombro" en 420 nm (cuarta muestra de reacción 190 min), cuando la muestra se deja pasar de rojo a verde, este último espectro cambia hasta llegar a tener el espectro inicial con la desaparición del "hombro" a 420 nm, como se ilustra en la Figura 30.

La Figura 31 muestra el cambio en el espectro electrónico de la última muestra de reacción (séptima muestra de reacción 360 min), al dejar pasar la muestra de rojo a verde.

Los resultados mostrados en las Figuras 30 y 31 indican la regeneración del complejo inicial.

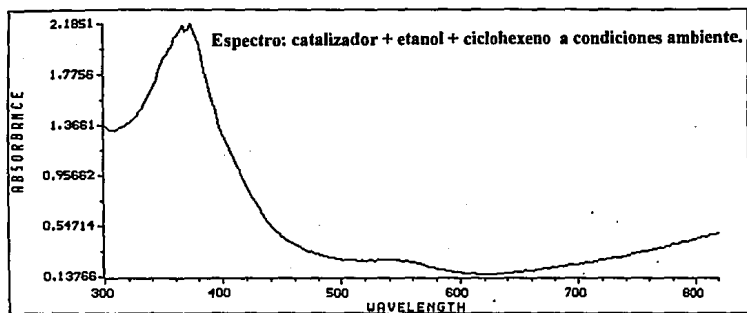


FIGURA 29. Espectro electrónico de $\text{Ru}(5\text{MeO-Sal}_2\text{en})\text{ClPPH}_3$ en etanol y ciclohexeno de la muestra cero de reacción.

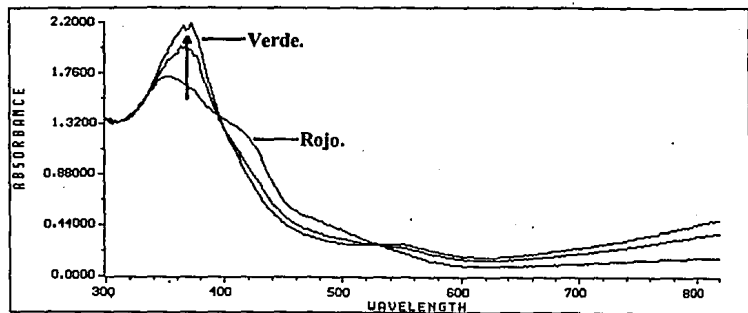


FIGURA 30. Espectro electrónico de la cuarta muestra de reacción, dejando pasar la muestra de rojo a verde.

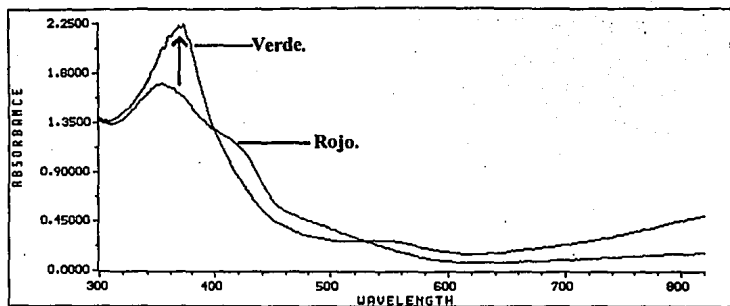


FIGURA 31. Espectro electrónico de la última muestra de reacción (7^a), dejando pasar la muestra de rojo a verde.

V. Discusión de Resultados

En este capítulo se presenta la discusión de resultados de actividad catalítica y de la caracterización en la formación de intermediarios en el mecanismo propuesto.

V.1. Actividad Catalítica.

"Efecto de los Substituyentes que Modifican la Posición "Para" del Anillo Fenólico del Salzen sobre la Actividad Catalítica".

Los resultados de actividad muestran claramente que la presencia de substituyentes electroatrayentes y electrodonadores en la posición "para" del anillo fenólico del Salzen conducen a una marcada variación en la actividad de hidrogenación, presentando el valor más alto el substituyente electrodonador (MeO^-).

Un substituyente electrodonador incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de Ru estabilizando el estado de oxidación (III), lo cual se refleja en el valor negativo del potencial de media onda $E_{1/2}$ para el par Ru(II)/(III) , incrementando su habilidad para formar tanto el hidruro-complejo como para activar a la olefina y facilitar la transferencia de hidrógeno a la olefina coordinada.

El aumento en la densidad electrónica en el átomo de Ru implica que la repulsión electrónica se incrementa y como consecuencia, la energía de los electrones en dicho átomo crece, con la consecuente desestabilización de los orbitales t_{2g} que ahora tienen mayor energía, y por lo tanto se requiere un gasto energético menor para extraer un electrón de dichos orbitales, lo que se ve reflejado en la disminución de la energía asociada al proceso de oxidación de los sistemas Ru(II)/Ru(III), lo que concuerda con lo observado experimentalmente.

Este incremento de la energía de los electrones sobre el átomo de rutenio (III) es demostrado por el hecho de que las muestras de reacción cambian inmediatamente de color de rojo a verde, cuando el sustituyente es metoxi (MeO^-). Lo cual quiere decir que el MeO^- favorece la formación de intermediarios altamente inestables, ya que el MeO^- al promover un incremento energético de los electrones de valencia del rutenio facilita la eliminación de éstos en la formación de intermediarios con estado de oxidación (II) del rutenio. Lo anterior sugiere que la presencia de sustituyentes electrodonadores favorecen la oxidación del metal hasta Ru(III).

La presencia de sustituyentes electroatrayentes resulta en una profunda reducción en la eficiencia del complejo como catalizador de hidrogenación. La razón es la inversa correspondiente para aquella discutida anteriormente para el sustituyente electrodonador.

La disminución en la densidad electrónica sobre el átomo de Ru(III) queda demostrado por el hecho de que las muestras de reacción tardan mucho tiempo en pasar de rojo a verde. Lo cual quiere decir que los sustituyentes electroatrayentes favorecen la formación de intermediarios estables. Lo anterior sugiere que la presencia de sustituyentes electroatrayentes estabiliza estados de oxidación bajos.

"Efecto de los Substituyentes que Modifican la Posición "Axial" del Complejo sobre la Actividad Catalítica".

Los complejos modificados con trifenilarsina (AsPh_3) presentaron baja actividad catalítica. Esta baja actividad catalítica puede ser atribuida a la gran estabilidad de las especies trifenilarsina-hidruro (demostrado por el hecho de que las muestras tardan mucho tiempo en cambiar de color), y en consecuencia a la inhabilidad de transferir hidrógeno a la olefina.

V.2. Mecanismo Propuesto para la Hidrogenación de Ciclohexeno.

Los resultados de las reacciones prueba en la determinación del hidruro sugieren que el complejo en solvente (S) forma un complejo solvatado en cantidades cinéticamente significantes, y este entonces adiciona hidrógeno. La absorción de hidrógeno notado por los resultados de UV y de IR (Figs 25 y 26) sugiere la formación del hidruro-complejo. Además, la absorción de ciclohexeno por el hidruro-complejo mostrado por los resultados de U.V.(Fig.27) indica la coordinación del ciclohexeno al hidruro-complejo.

Por otro lado, el resultado del cambio en el estado de oxidación del rutenio indica que la solvatación del complejo y la adición de hidrógeno notado anteriormente ocurre con un cambio en el estado de oxidación del rutenio, de Ru (III) a Ru (II).

En vista de lo anterior, se propone el siguiente mecanismo que se muestra en la Figura 32 para la hidrogenación homogénea de ciclohexeno catalizada por los complejos 1-6 y 8:

En la primera etapa el complejo en solvente (S) forma un complejo solvatado y éste entonces adiciona hidrógeno. La solvatación del complejo y la adición de hidrógeno ocurre con un cambio en el estado de oxidación del rutenio de Ru(III) a Ru(II).

En la segunda etapa es supuesto como usual que la formación del π -complejo ocurre entre el ciclohexeno y las especies hidruro seguida por una inserción del ciclohexeno coordinado dentro de la unión rutenio-hidruro para formar un alquil complejo.

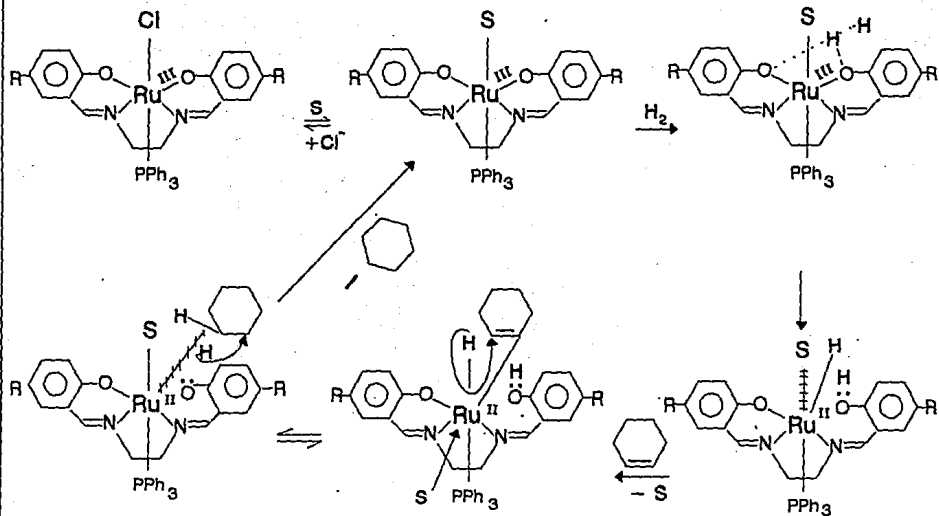
La ruta más fácil para la transferencia de hidrógeno se obtendría cuando el ciclohexeno está π -enlazado al hidruro-rutenio considerando el oxígeno fenólico protonado, como mostrado en el esquema 1. La facilidad de protonación de los oxígenos fenólicos de las bases de Schiff favorecerá la ruptura heterolítica de la molécula de H_2 y por tanto la formación del hidruro-complejo.

Ruiz Morales Y. en 1992 ⁵², encontró que el complejo (Ni(sal2tm)) con Ln(III) forma un aducto. El aducto se forma por medio de los oxígenos fenólicos de la Base de Schiff de Ni(II). Ella apoya este resultado por el hecho de que en los espectros de U.V.-vis de las mezclas de reacción de formación de los aductos (Ln(Ni(sal2tm))) se observa una banda de baja intensidad (comparando con la intensidad de la banda localizada en esta región en el espectro de la Base de Schiff pura), cuyo máximo se localiza en 588 nm, lo que indica que los aductos se forman por medio de los oxígenos fenólicos de la Base de Schiff de Ni(II).

García Casanova A. en 1993 ⁵³, informa la presencia de una banda de R.M.N.H en 13.47 ppm que corresponde a la formación de un protón fenólico, además apoyando sus resultados en el análisis elemental, justifica la existencia de un protón del ligante de tipo fenólico puenteado en sistemas de complejos de Bases de Schiff (salzen ²⁻) de Ln(II) y Ce(II).

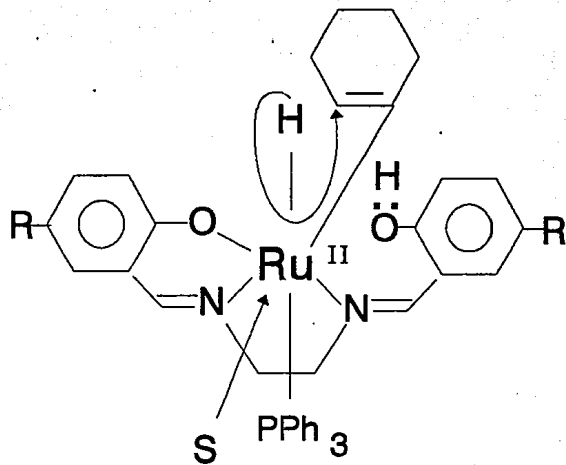
Estos trabajos ponen en evidencia la facilidad de protonación de los oxígenos fenólicos de las Bases de Schiff.

En la última etapa, el producto saturado, ciclohexano, es liberado, regenerando el complejo inicial.



donde S = disolvente

FIGURA 32. CICLO CATALITICO PROPUESTO PARA LA HIDROGENACION HOMOGENEA DE CICLOHEXENO POR COMPLEJOS 1-6 Y 8.



ESQUEMA 1

Conclusiones

Actividad Catalítica

A partir de los resultados de esta investigación, se obtuvieron las siguientes conclusiones :

1. En la hidrogenación de ciclohexeno sobre la serie de catalizadores utilizados $(Ru(III)(5R-Salzen)ClPPh_3)$, $(Ru(III)(5R-Salzen)ClAsPh_3)$, $(Ru(II)Cl_2(PPh_3)_3)$, $(Ru(III)(5R-Salzm)ClPPh_3)$ y $(Ru(III)Cl_3(PPh_3)_3MeOH)$, se obtuvo como único producto de reacción ciclohexano.

2. Bajo las condiciones empleadas en este estudio, todas las reacciones de hidrogenación sobre la serie de catalizadores utilizados, siguen una cinética de pseudo primer orden en ciclohexeno.

3. La naturaleza del sustituyente en las posiciones 5 y 5' de la Base de Schiff conducen a una marcada variación en la actividad de hidrogenación de ciclohexeno.

a) El sustituyente electrodonador, el metoxi (CH_3O^-) da el catalizador $(Ru(III)(CH_3O^-Salzen)ClPPh_3)$ más activo hacia la hidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano. Esto es debido a que el metoxi incrementa la densidad electrónica sobre el átomo de $Ru(III)$, incrementando su habilidad para formar tanto al hidruro-complejo como para activar a la olefina y facilitar la transferencia de hidrógeno a la olefina coordinada.

b) Los sustituyentes electroatrayentes (Br^- y NO_2^-) conducen a una profunda reducción en la eficiencia del complejo como catalizador de hidrogenación. Estos sustituyentes disminuyen la densidad electrónica sobre el átomo de $Ru(III)$, conduciendo a la formación de intermediarios estables.

4. Los complejos modificados con trifenilarsina (AsPh_3), dan catalizadores que presentan baja actividad catalítica. Esto es debido a que los complejos modificados con trifenilarsina conduce a la formación de especies intermediarias, trifenilarsina-rutenio-hidruro, altamente estables, y en consecuencia a la inhabilidad a transferir hidrógeno a la olefina.

5. Mecanismo Propuesto.

5.1. El ciclo catalítico de hidrogenación homogénea de ciclohexeno por los complejos 1-6 y 8 que se postula involucra la solvatación del complejo, la formación del hidruro-complejo, la coordinación del ciclohexeno al hidruro-complejo y el cambio en el estado de oxidación del Ru(III) a Ru(II) en la formación de los intermediarios.

5.2. En la primera etapa el complejo en disolvente (S) forma un complejo solvatado y este entonces adiciona hidrógeno. La protonación de los oxígenos fenólicos favorece la ruptura heterolítica de la molécula de hidrógeno y por tanto la formación del hidruro-complejo.

5.3. La solvatación del complejo y la adición de hidrógeno ocurre con un cambio en el estado de oxidación del Ru(III) a Ru(II) .

5.4. En la segunda etapa la formación del π -complejo ocurre entre el ciclohexeno y el rutenio-hidruro seguida por una transferencia de H al ciclohexeno coordinado.

5.5. En la tercera etapa el producto saturado, ciclohexano, es liberado, regenerando el complejo inicial.

Bibliografia

1. B.R. James. "In Comprehensive Organometallic Chemistry"; Wilkinson, G., Stone, F.G.A., Abel, E.W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1982; Vol. VIII, cap. 51 "Addition of Hydrogen and Cyanide to Carbon-Carbon Double and Triple Bonds", pp 285.
2. B.C. Gates. "In Catalyst Design. Progress and Perspectives"; Hegedus, L.L., Bell, A.T., Chen, N.Y., Haag, W.O., Wei, J., Aris, R., Boudart, M., Somorjai, G.A., Als.; Wiley: New York, 1987; Cap. III, "Organometallic Chemistry. Basis for the Design of Supported Catalysts", pp 71.
3. A. Spencer. "In Comprehensive Coordination Chemistry"; Wilkinson, G., Guillard, R.D., McClevery, J.A., Eds.; Pergamon: Oxford, 1987; Vol. VI, cap. 61, Sct. 61.2, "Catalytic Activation of Small Molecules", pp 229.
4. G.W. Parshall. "Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes"; Wiley-Interscience: New York, 1980; Cap. III, "Hydrogenation", pp 36.
5. A. Nakamura, M. Tsutsui. "Homogeneous Catalysis"; Wiley: New York, 1980; Cap. V, "Hydrogenations", pp 125.
6. B.R. James, Advan. Organomet. Chem., (1979), 17, 319.
7. J. Halpern, Inorg. Chim. Acta, (1981), 50, 11.
8. J. Halpern and C.S. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1973), 629.
9. J. Halpern, T. Okamoto and A. Zakhariyev, J. Mol. Catal., (1977), 2, 65.
10. D.C. Forster, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 846.

11. R.L. Pruet, *Advan. Organomet. Chem.*, (1979), 17, 1.
12. B.C. Gates, J.R. Katzer, and G.C.A. Schuit. "Chemistry of Catalytic Processes"; McGraw-Hill: New York, 1979.
13. C.V. Senoff, *Coord. Chem. Rev.*, (1980), 32, 111.
14. L. Wa-Hung and C. Chi-Ming, *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 4619.
15. M.M. Taqui Khan, S.A. Mirza, A. Prakash Rao and Ch.Sreelatha, *J. Mol. Catal.*, (1988), 44, 107.
16. M.M. Taqui Khan, S.B. Halligudi Sumita Shukla and Z.A. Shaikho, *J. Mol. Catal.* (1990), 57, 301.
17. P.S. Hallman, D. Evans, J.A. Osborn and G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1967), 305.
18. J. Jardine and F.J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.*, (1968), 5189.
19. P.S. Hallman, B.R. McGarvey, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968), 3143.
20. D. Rose, J.D. Gilbert, R.P. Richardson, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 2610.
21. M. Calvin, *Trans. Faraday Soc.*, (1938), 34, 1181.
22. M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, (1938), 61, 2230.
23. O. Roelen, U.S. Pat. 2 327 066 (1943) (*Chem. Abstr.*, 1944, 38, 550).
24. B.R. James. "Homogeneous Hydrogenation"; Wiley: New York, 1973; Cap. X, Sct. E.

25. J. Halpern, *J. Organomet. Chem.*, (1980), 200, 133.
26. J. Halpern, J.F. Harrod and B.R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), 83, 753.
27. J.H. Flynn and H.M. Hulberd, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 3393.
28. Ref. 20. Cap. XVI, Sct. D.
29. H.D. Kaez and R.B. Sailliant, *Chem. Rev.*, (1972), 72, 231.
30. L. Vaska and J.W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, (1962), 84, 679.
31. R.S. Coffey, Imperial Chemical Industries, Br. Pat. 1 121 642 (1966) (*Chem. Abstr.*, 1967, 66, 10555).
32. J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine and G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, (1965), 131.
33. D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine and G. Wilkinson, *Nature (London)*, (1965), 208, 1203.
34. Ref. 4, Cap. V.
35. D.R. Fahey, *J. Org. Chem.*, (1973), 38, 80.
36. D.R. Fahey, *J. Org. Chem.*, (1973), 38, 3343.
37. J. Tsuji and H. Susuki, *Chem. Lett.*, (1977), 1083.
38. S.A. Fouda and G.L. Rempel, *Inorg. Chem.*, (1979), 18, 1.
39. Z. Toth, F. Joo and M.T. Beck, *Inorg. Chim. Acta.*, (1980), 42, 153.

40. T. Suarez, B. Fontal, and D. Garcia, *J. Mol. Catal.*; (1986), 34, 163.
41. M.M. Taqui Khan and M. R. H. Siddiqui, *J. Mol. Catal.*, (1987), 42, 161.
42. T. Suarez and B. Fontal, *J. Mol. Catal.*, (1988), 45, 335.
43. A.J. Lindsay, G. McDermott, and G. Wilkinson, *Polyhedron*, (1988), 7, 1239.
44. M.M. Taqui Khan, S.A. Samad and M.R.H. Siddiqui, *J. Mol. Catal.*, (1989), 53, 23.
45. M.M. Taqui Khan, S.A. Samad, Z. Shirin and M.R.H. Siddiqui, *J. Mol. Catal.*, (1989), 54, 81.
46. T. Suarez, B. Fontal and H. Medina, *J. Mol. Catal.*, (1989), 50, 355.
47. M.M. Taqui Khan and N. Nagaswara, *J. Mol. Catal.*, (1990), 58, 323.
48. A. Marin Becerra, "Estudio del Efecto de la Substitución 5,5' en el Ligante N,N'-Etilen-Bis-(Salicilidenimina) en la Estabilidad de los Compuestos de Rutenio (II)". Tesis de Maestria, Facultad de Química. UNAM, 1992.
49. A. Marin-Becerra, L. Ruiz-Ramirez, R. Moreno-Esparza and F. Rio Portilla, *J. Coord. Chem.*, (1993), en prensa.
50. A.K. Constantinides, "Applied Numerical Methods in Chemical Engineering"; McGraw-Hill: New York, 1991.
51. A.B.P. Lever., *Inorg. Chem.*, (1990), 29, 1271.

52. Y. Ruiz Morales, "Formación de Aductos de Complejos de Bases de Schiff de Niquel con Algunos Lantánidos". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química. UNAM, 1992.

53 A. Garcia Casanova, "Síntesis y Caracterización de Complejos de Bases de Schiff con Nitratos de Lantánidos". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química. UNAM, 1993.

APENDICE

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

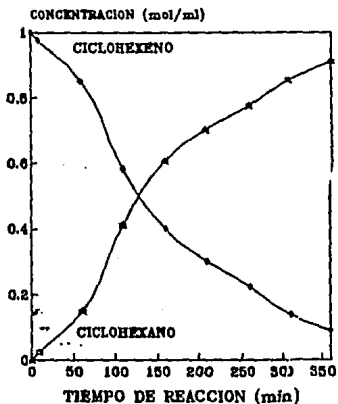


FIGURA 33. Catalizador PATRON , 60°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

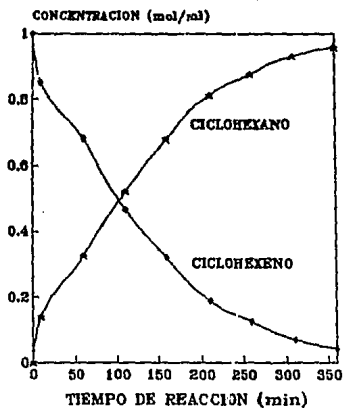


FIGURA 34. Catalizador PATF.ON , 70 C .

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

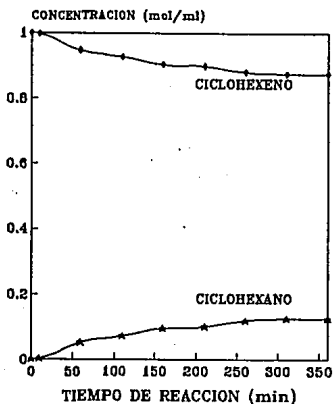


FIGURA 35. Catalizador PATRON , 105 C .

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

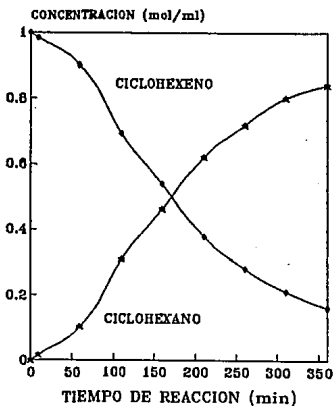


FIGURA 36. Catalizador METOXI-SALEN, 80°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

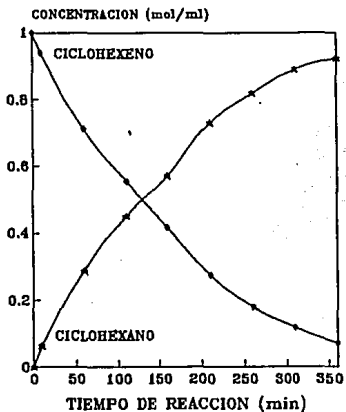


FIGURA 37. Catalizador METOXI-SALEN, 70°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

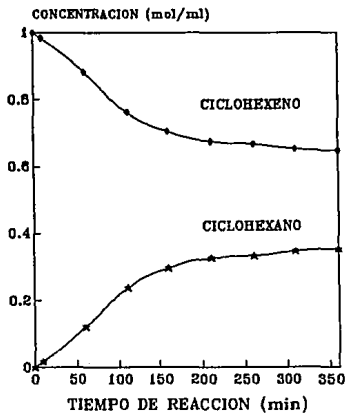


FIGURA 38. Catalizador METOXI-SALEN, 105 C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

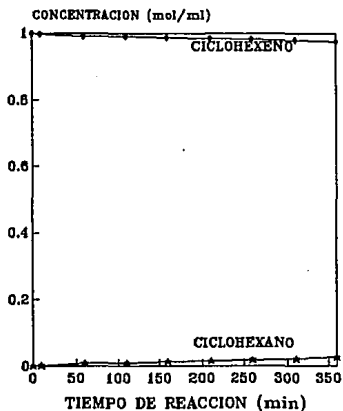


FIGURA 39. Catalizador SALEN, 60 C .

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

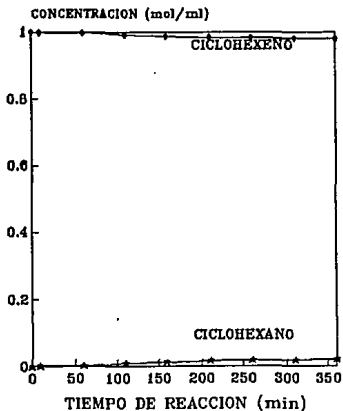


FIGURA 40. Catalizador BROMO-SALEN, 65°C

ESTE
SABE DE LO
MÁS

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

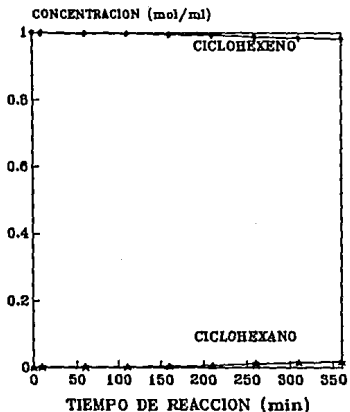


FIGURA 41. Catalizador NITRO-SALEN, 80 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

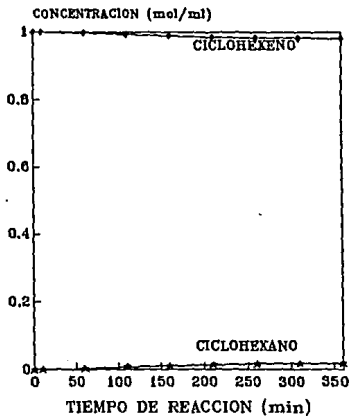


FIGURA 42. Catalizador NITRO-SALEN, 85°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

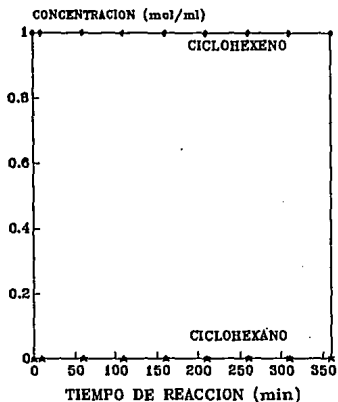


FIGURA 43. Catalizador NITRO-SALEN, 105 C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

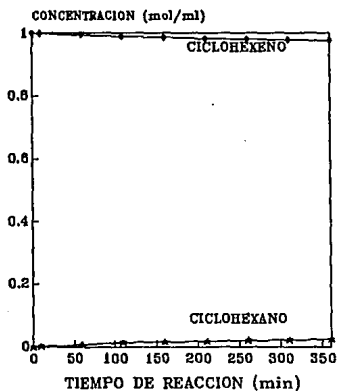


FIGURA 44. Catalizador BROMO-SALEN-
ARSINA , 80 C .

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

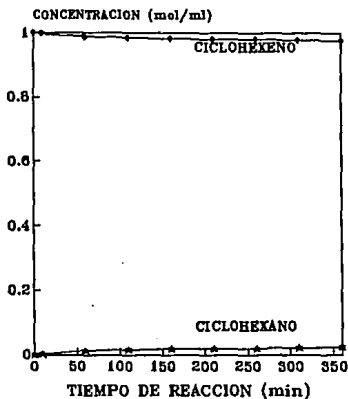


FIGURA 45. Catalizador BROMO-SALEN-ARSINA, 85 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

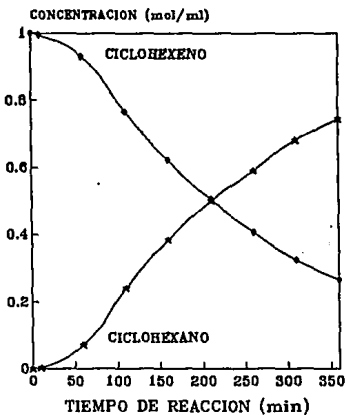


FIGURA 46. Catalizador METOXI-SALTM, 60 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

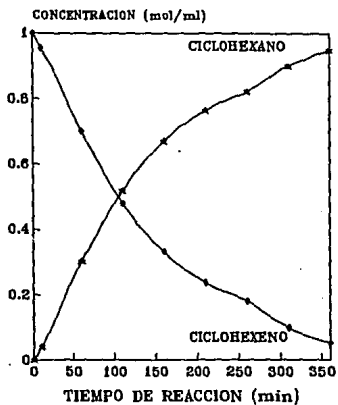


FIGURA 47. Catalizador METOXI-SALTM, 85 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

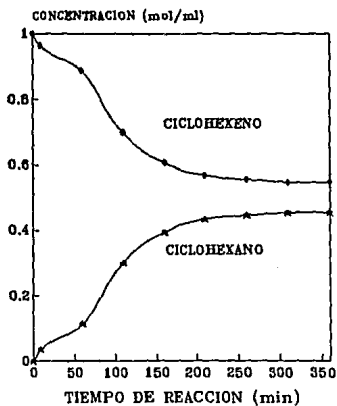


FIGURA 48. Catalizador METOXI-SALTM, 105 C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

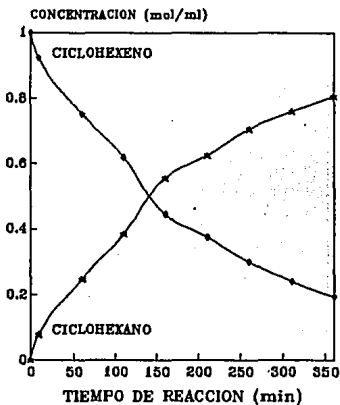
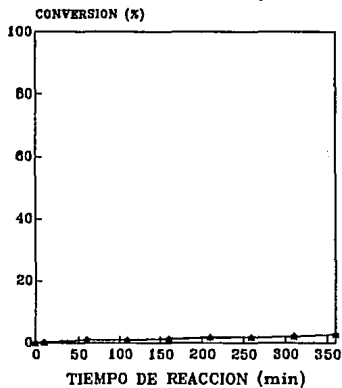


FIGURA 49. Catalizador PATRON(III), 85 C.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO



→ CICLOHEXENO * CICLOHEXANO

FIGURA 50. Catalizador SALEN, 60 C.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

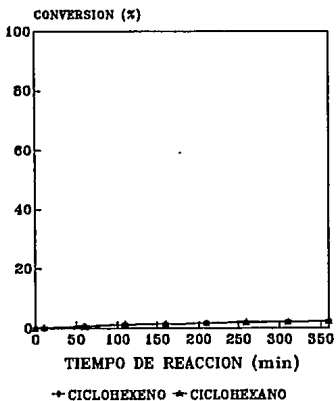


FIGURA 51. Catalizador BROMO-SALEN-ARSINA , 60 C.

VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO

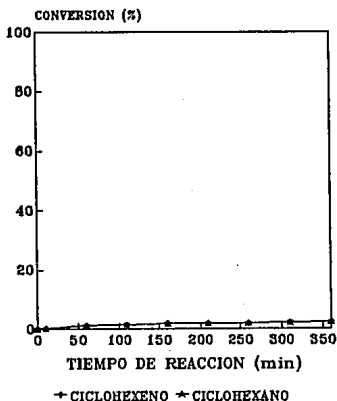
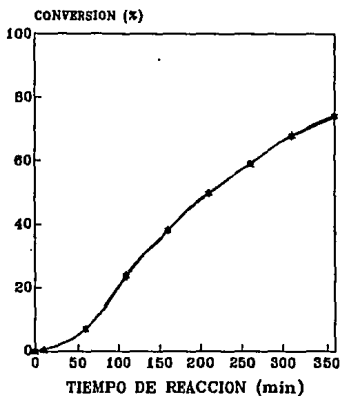


FIGURA 52. Catalizador BROMO-SALEN-ARSINA , 85 C.

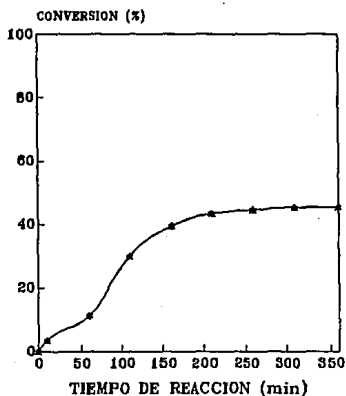
VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO



→ CICLOHEXENO → CICLOHEXANO

FIGURA 53. Catalizador METOXI-SALTM, 60 C.

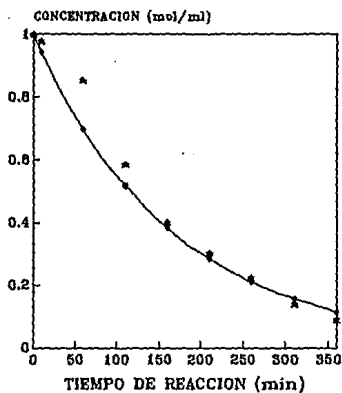
VARIACION DE LA CONVERSION DE
CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO CON EL TIEMPO



→ CICLOHEXENO → CICLOHEXANO

FIGURA 54. Catalizador METOXI-SALTM, 105C.

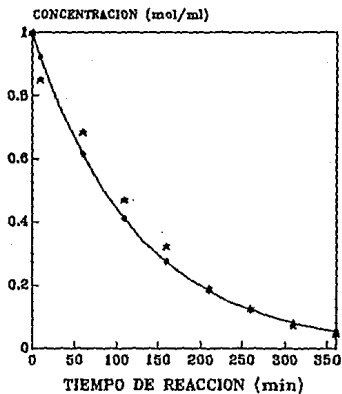
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 55. Catalizador Patron, 80°C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 56. Catalizador Patron, 70°C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO

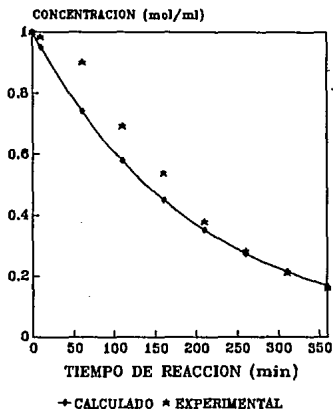


FIGURA 57. Catalizador Metoxi-Salen, 60°C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO

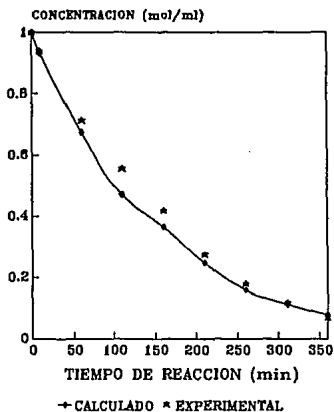
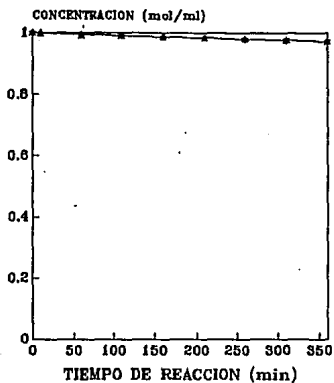


FIGURA 58. Catalizador Metoxi-Salen, 70°C

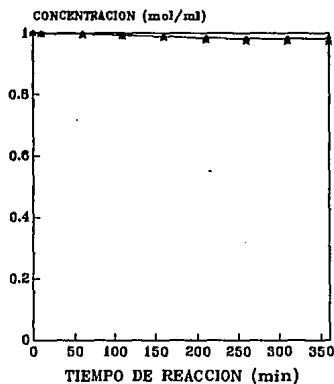
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 59. Catalizador Salen, 60°C

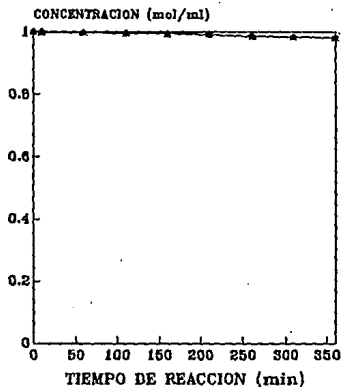
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 60. Catalizador Bromo-Salen, 85 C.

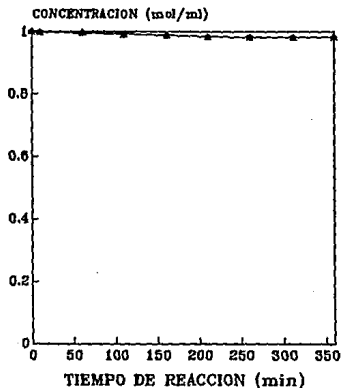
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 61. Catalizador Nitro-Salen, 60 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 62. Catalizador Nitro-Salen, 85 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO

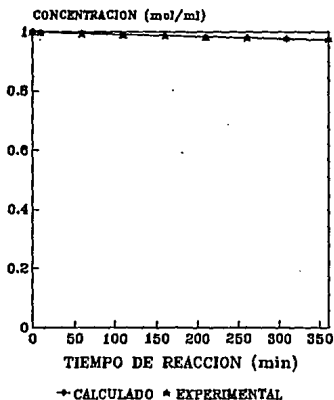


FIGURA 63. Catalizador Bromo-Salen-Arsina 60 C.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO

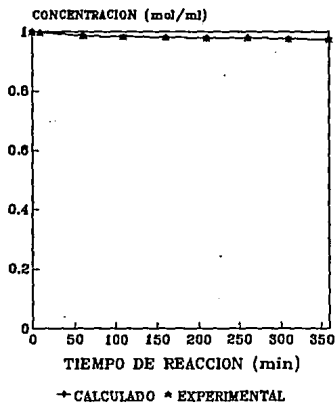
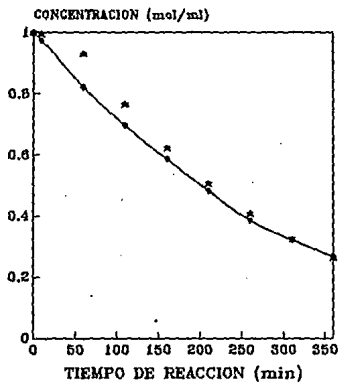


FIGURA 64. Catalizador Bromo-Salen-Arsina 85 C.

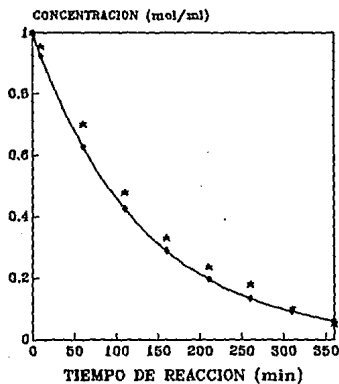
VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 65. Catalizador METOXI-SALTM, 60 C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO



→ CALCULADO * EXPERIMENTAL

FIGURA 66. Catalizador METOXI-SALTM, 85 C

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE
CICLOHEXENO

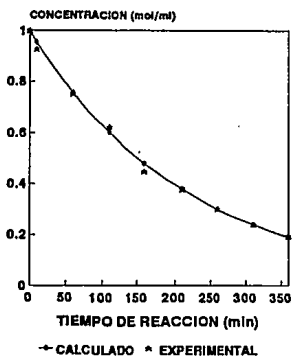


FIGURA 67. Catalizador Ru(III), 70 C.